

SÉRIE A. 953

N° D'ORDRE : 1779

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. A. ANDANT

Préparateur de Physique à la Sorbonne

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR L'OPALESCENCE
CRITIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 Décembre 1923, devant la Commission d'examen

MM. A. COTTON.....	<i>Président</i>
Ch. FABRY.....	} <i>Examineurs</i>
H. MOUTON.....	

PARIS (Ve)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, boulevard Saint-Michel

1923

SÉRIE A. 953

N° D'ORDRE : 1779

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. A. ANDANT

Préparateur de Physique à la Sorbonne

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR L'OPALESCEANCE
CRITIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 Décembre 1923, devant la Commission d'examen

MM. A. COTTON..... *Président*

Ch. FABRY..... } *Examineurs*

H. MOUTON..... }

PARIS (Ve)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, boulevard Saint-Michel

1923

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

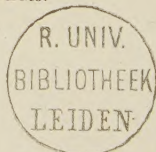
Doyen MOLLIARD, *Professeur*. Physiologie végétale.

Doyen honoraire.... P. APPELL.

Professeurs honoraires. { P. PUISEUX.
VÉLAIN.
BOUSSINESQ.
PRUVOT.

	Emile PICARD.....	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
	KœNIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Electrotechnique générale
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique analytique et mécan. céleste.
	HAUG.....	Géologie.
	H. LE CHATELIER...	Chimie générale.
	Gabriel BERTRAND ..	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
	CAULLERY.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie minérale.
	Emile BOREL.....	Calcul des probabilités et Physique mathém.
	MARCHIS.....	Aviation.
	Jean PERRIN.....	Chimie physique.
	ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Mécanique rationnelle.
	Cl. GUICHARD.....	Géométrie supérieure.
	LAPICQUE.....	Physiologie.
	GENTIL.....	Géographie physique.
<i>Professeurs</i>	VESSIOT.....	Théorie des groupes et calcul des variations.
	COTTON.....	Physique générale.
	DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
	C. FABRY.....	Physique.
	Charles PÉREZ.....	Zoologie
	Léon BERTRAND ..	Géologie appliquée et géologie régionale.
	LESPIEAU.....	Théories chimiques.
	LEDUC.....	Physique théorique et physique céleste.
	RABAUD.....	Biologie expérimentale.
	PORTIER.....	Physiologie comparée.
	DANGEARD.....	Botanique.
	MONTEL.....	Mathématiques générales.
	MAURAIN.....	Physique du globe.
	WINTREBERT	Anatomie et physiologie comparées.
	DUBOSCQ.....	Biologie maritime.
	HÉROUARD.....	Zoologie.
	Rémy PERRIER....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	SAGNAC.....	Physique théorique et physique céleste.
	BLAISE.....	Chimie organique.
	PÉCHARD.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	AUGER.....	Chimie analytique.
	M. GUICHARD.....	Chimie minérale.
	GUILLET.....	Physique.
	JULIA.....	Mathématiques générales.
	MAUGUIN.....	Minéralogie.
	BLARINGHEM.....	Botanique.
	MICHEL-LÉVY.....	Pétrographie.

Secrétaire..... Daniel TOMBECK.



A MES PARENTS

A MADEMOISELLE SUZANNE FOURTON

A LA MÉMOIRE

DE

GABRIEL LIPPMANN

A MESSIEURS LES PROFESSEURS

E. MATHIAS ET A. COTTON

Hommage de vive gratitude.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES

SUR

L'OPALESCENCE CRITIQUE

INTRODUCTION

Quand on chauffe un liquide en présence de sa vapeur dans un tube de verre scellé, on constate qu'à une certaine température la surface de séparation des deux phases s'estompe puis disparaît. Elle reparaît lors du refroidissement au voisinage de la même température.

De ce phénomène découvert en 1822 par Cagniard-Latour (1), Andrews (2) a donné la première explication en 1869 et a introduit à cette occasion dans la thermodynamique la notion capitale de « *température critique* ».

Depuis, de nombreux expérimentateurs ont répété l'expérience de Cagniard-Latour. Les conditions de réalisation du phénomène se sont précisées et les progrès de la technique opératoire ont fait apparaître dans le phénomène des éléments nouveaux.

La disparition et la réapparition du ménisque d'un liquide, qui se font trop vite pour qu'on puisse bien les étudier lorsqu'on les montre dans un cours en chauffant un tube scellé à anhydride carbonique, présentent une succession d'effets optiques complexes. On groupe ceux-ci sous le nom d'*opalescence critique*, parce que l'effet le plus important est une diffusion de la lumière avec des caractères variés.

Liés depuis quelques années aux théories générales de l'optique et de la constitution de la matière, les effets d'opalescence corrélatifs du phénomène de Cagniard-Latour ont fourni un moyen nouveau de contrôle de ces théories.

Contrairement à l'étude expérimentale de l'opalescence des mélanges binaires, celle d'un liquide pur n'a été jusqu'ici l'objet que d'un petit nombre de travaux, effectués à basse température et qui ont fourni des résultats de grand intérêt mais assez restreints. La raison de la pénurie de recherches sur un tel sujet est le nombre des difficultés expérimentales auxquelles on se heurte, aussi bien pour la préparation des corps que dans l'observation même du phénomène.

J'ai cherché à combler la lacune existante et à soumettre au contrôle de multiples expériences les théories émises sur la question.

Le présent travail comprend quatre parties.

La première est l'historique de la question. Il m'a semblé utile, en effet, de grouper les travaux publiés sur l'opalescence critique, pour mettre en évidence les points intéressants et non encore élucidés sur lesquels devait surtout porter la recherche. Limité par la place, j'ai dû réduire considérablement cet exposé et passer très rapidement sur les travaux qui n'ont plus qu'un intérêt historique.

Dans la deuxième partie, je décris les dispositifs expérimentaux employés. J'ai jugé intéressant de faire connaître dans ses détails la technique très spéciale de l'étude de l'état critique par la méthode optique, qui est actuellement à peu près complètement au point et donne aux résultats des recherches récentes une grande certitude.

La troisième partie comprend un ensemble des résultats expérimentaux que j'ai réunis, ou tout au moins des extraits de ceux-ci, qui se composent d'une série de mesures relatives et de quelques recherches quantitatives récentes auxquelles j'ai été amené à la fin de mon travail, notamment pour la détermination du nombre d'Avogadro.

Un résumé de l'ensemble de mes résultats, une conclusion déduite de ceux-ci et l'exposé des recherches qu'il y aurait lieu de poursuivre terminent, avec une bibliographie succincte, l'exposé de mon travail.

Les différents auteurs que je vais citer désignent des constantes physiques identiques par des lettres différentes. Pour uniformiser les notations, j'ai adopté les lettres suivantes :

p, v, T = Pression, volume et température absolue.
 p_c, v_c, Θ = Pression, volume et température critique.
 p', v', T' = Pression, volume et température réduite.

$$\text{ex. } p' = \frac{p}{p_c}$$

$$\beta = - \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p} = \text{Compressibilité isotherme.}$$

T_c = Température de Cagniard-Latour (formation d'une couche de passage).

T'_c = Température de Cagniard-Latour (réapparition du ménisque).

D = Remplissage des tubes.

d = Densité.

$$v = \text{Volume spécifique} = \frac{1}{d}$$

R = Constante des gaz (moléc. gramme).

N = Nombre de molécules dans la molécule-gramme.

n = Indice de réfraction.

$K = n^2$ = Constante diélectrique.

λ = Longueur d'onde.

I_0 = Intensité d'un faisceau incident.

I = Intensité d'un faisceau émergent.

i = Intensité d'un faisceau opalescent.

s = Intensité de la lumière diffusée à 90° par un centimètre cube de fluide pour une intensité incidente égale à l'unité.

*
* *

J'ai commencé le présent travail en octobre 1913, au Laboratoire de Physique de l'Université de Clermont-Ferrand. Appelé aux armées en août 1914, je n'ai pu reprendre mes expériences qu'à la fin de 1920 au Laboratoire des Recherches Physiques, à la Sorbonne.

Avant de passer à leur exposé, je tiens à adresser l'hommage ému de ma reconnaissance à la mémoire de mon regretté maître Gabriel LIPPMANN, qui voulut bien m'appeler dans son laboratoire.

C'est pour moi un agréable plaisir que de prier mes excellents maîtres de trouver ici l'expression de ma très vive gratitude :

M. E. MATHIAS, Doyen honoraire de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, sous la direction duquel ces recherches ont été entreprises et dont la haute compétence m'a évité bien des tâtonnements.

M. A. COTTON, membre de l'Institut, Directeur du Laboratoire des Recherches Physiques, auprès de qui j'ai trouvé l'accueil bienveillant qui réconforte et les conseils fructueux qui encouragent.

M. Ch. FABRY, Directeur de l'Institut d'Optique, qui a bien voulu me faire bénéficier, pour les recherches que j'ai entreprises comme suite à mon travail, de sa grande expérience en photométrie photographique.

Je ne saurais oublier enfin de remercier cordialement mes collègues et le personnel des deux laboratoires.

PREMIÈRE PARTIE

Étude Historique

I.

La première description des phénomènes optiques particuliers qui accompagnent la disparition ou la réapparition du ménisque dans un tube de Natterer a été faite par Nadeschdin en 1887 (4). Elle permet déjà par la précision des caractères observés, d'assimiler le brouillard critique à un milieu trouble ordinaire : formation d'un trouble léger, bleu-ciel en lumière réfléchié, jaune en lumière transmise, qui devient plus sombre, puis opalescent et enfin blanc de lait et opaque, avant de disparaître.

Altschul (10) a observé aussi la formation d'un trouble « rougeâtre-brun » dans un tube de Natterer, mais il en donne une description assez vague et une explication très simple.

D'après lui, le nuage qui apparaît à la disparition et à la réapparition du ménisque est un mélange de liquide et de vapeur. A la température critique, la densité d'une phase différant très peu de celle de l'autre phase, des particules de l'une et de l'autre peuvent rester en suspension dans le milieu.

La durée de l'opalescence qui peut être de plusieurs degrés au-dessus de la température critique (voir par exemple mes mesures sur l'acétate d'isobutyle) est contraire à cette hypothèse, qui implique en effet l'existence du liquide au-dessus de la température critique, et ceci même est en contradiction avec les théories classiques qui rendent parfaitement compte de tous les autres phénomènes critiques.

Konowalow (12), se basant sur le fait qu'aux environs du point critique les facteurs de perturbation prennent une

importance considérable, admet que de très petites particules de poussières, en suspension dans le milieu, peuvent devenir des centres d'attraction et se recouvrir d'une couche de liquide, formant ainsi une suspension de gouttelettes dans la vapeur. Une telle théorie a contre elle la régularité avec laquelle on reproduit l'opalescence critique : en effet, dans les mêmes conditions extérieures, le phénomène se produit avec la même intensité. A mesure que se perfectionne l'étude expérimentale du phénomène, les facteurs perturbateurs, comme les poussières et les impuretés dissoutes, tendent de plus en plus sinon à disparaître totalement, du moins à être réduites à des proportions infimes et l'hypothèse de Konowalow est de moins en moins admissible.

Donnan (14) admet que la non-homogénéité d'une substance à l'état critique est due à la formation de petites gouttes ayant une densité et une composition autres que celles du milieu et il explique la stabilité de ces gouttes au moyen d'une hypothèse complètement contraire aux théories de la tension superficielle et qui ne peut amener à aucun résultat quantitatif.

Küster (11) admet que l'opalescence est due aux variations locales de la température des molécules, de sorte que si la température de certaines molécules est inférieure à la température moyenne de la phase unique, leur vitesse est plus petite que la vitesse moyenne, et quand elles se trouveront un instant en contact elles formeront une gouttelette qui restera en suspension dans le milieu. Chaque goutte n'a qu'une durée éphémère, se disloque aussitôt formée, mais est remplacée par une autre. Cette hypothèse est plus intéressante que les précédentes car elle permet de prévoir la variation de l'intensité de l'opalescence avec la température.

Elle revient aussi à admettre la formation d'une émulsion d'une phase dans l'autre et ne diffère des autres théories que par la grandeur des particules de matière émulsionnée.

II.

Smoluchowski (17) a donné en 1907 dans un travail remarquable, une orientation complètement nouvelle à la recherche d'une explication de l'opalescence critique, et il a fait entrer ce phénomène dans la catégorie de ceux dus à l'agitation moléculaire et analogues au mouvement brownien.

L'explication envisagée par cet auteur est entièrement compatible avec les théories thermodynamiques classiques.

La théorie cinétique de l'opalescence est basée sur le fait que les molécules des fluides ne sont pas uniformément réparties dans l'espace, mais sont sujettes, par suite de l'agitation moléculaire, à des condensations et à des raréfactions qui changent à chaque instant.

Si par suite du hasard, m molécules se trouvent rassemblées dans un espace qui n'en contiendrait que m_0 dans le cas d'une répartition uniforme, nous appellerons « *condensation* » ou « *fluctuation de la densité* » le rapport

$$\delta = \frac{m - m_0}{m_0}$$

Remarquons que cette fluctuation peut aussi bien être une raréfaction.

Le rapport du nombre de molécules contenues actuellement dans l'unité de volume, au nombre correspondant à l'état normal est

$$\frac{m}{m_0} = 1 + \delta$$

Smoluchowski a montré que la probabilité d'une déviation de la densité comprise entre les limites δ et $\delta + d\delta$ est :

$$(1) W(\delta) \cdot d\delta = \sqrt{\frac{m_0}{2\pi}} \cdot e^{-\frac{m_0 \delta^2}{2}} \cdot d\delta.$$

La valeur moyenne du carré de la déviation est :

$$\overline{\delta^2} = \frac{1}{m_0}$$

done très petite dans les conditions normales, sauf pour des volumes infiniment petits.

Ceci est un cas particulier d'une formule générale qui définit la probabilité qu'ont m molécules d'avoir un volume spécifique V , la valeur normale de ce dernier étant v_0 . Si R_1 est la constante des gaz pour un gramme de substance, cette formule s'écrit :

$$(2) \quad W(v) \cdot dv = A \cdot e^{-\frac{m_0}{R_1 T} \int_{v_0}^v (p - p_0) \cdot dv} \cdot dv.$$

L'intégrale en exposant est le travail de compression isotherme nécessaire pour amener un gramme de substance de son volume spécifique normal à densité uniforme à la valeur considérée.

Si nous nous bornons à l'étude des petits écarts du volume normal, nous pouvons développer l'intégrale en série de Taylor suivant les puissances croissantes de $v - v_0 = -v_0 \delta$.

$$\int_{v_0}^v (p - p_0) \, dv = \frac{v_0^2}{2} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_0 \frac{v_0^3}{2 \cdot 3} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_0 + \dots$$

Quand $v_0 \delta$ est petit, on peut arrêter le développement à son premier terme.

On a alors :

$$(3) \quad W(v) \cdot dv = A \cdot e^{-\frac{m_0}{R_1 T} \cdot \frac{v_0^2}{2} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_0 \delta^2} \cdot dv.$$

Si on pose

$$\alpha = -\frac{m_0}{2 R_1 T} \cdot v_0^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_0$$

ou, en introduisant la compressibilité $\beta = -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p}$

$$\alpha = \frac{m_0}{2 R_1 T} v_0 \beta$$

On a :

$$(4) \quad W(v) \cdot dv = A \cdot e^{-\alpha \delta^2} \cdot dv.$$

La constante A se détermine en faisant l'intégration de $W(v) \cdot dv$ pour toutes les valeurs de δ , et en remarquant que l'ensemble de tous les états possibles a la probabilité 1. On trouve pour valeur moyenne approchée du carré de la déviation de la densité :

$$(5) \quad \overline{\delta^2} = \frac{R_1 T}{m_0 v_0^2 \left(-\frac{\partial p}{\partial v} \right)_0}$$

Cette relation s'écrit, en introduisant les constantes R et N et la compressibilité β :

$$(6) \quad \bar{\delta}^2 = \frac{R}{N} \cdot \frac{T}{v_0} \cdot \beta.$$

Nous voyons que la tendance à la formation d'agglomérations locales est excessivement grande au voisinage du point critique, où les termes $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_0$ et $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)$ s'annulent.

Etudions ce cas. On a d'abord :

$$\frac{\partial p}{\partial v} = \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0.$$

Le développement de l'intégrale se réduit à :

$$\frac{v_0^4 \cdot \delta^4}{2 \cdot 3 \cdot 4} - \left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_0.$$

On a donc :

$$(7) \quad W(v) \cdot dv = A \cdot e^{-\frac{m_0}{R_1 T} - \frac{v_0^4 \delta^4}{2 \cdot 3 \cdot 4} \left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_0} \cdot dv$$

Posons :

$$\gamma = \frac{m_0}{R_1 T} + \frac{v_0^4}{24} \left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_0$$

et tenons compte de la relation de Van der Waals entre les éléments réduits :

$$\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_c = -\frac{a}{81 b^5} = -\frac{27}{8} \frac{R_1 \Theta}{v_c^4}$$

qui donne :

$$\gamma = \frac{9 m_0}{64}$$

Le carré moyen de l'écart de la densité est alors

$$\bar{\delta}^2 = \frac{1}{\sqrt{\gamma}} - \left(\frac{\Gamma \frac{1}{2}}{\Gamma \frac{1}{4}}\right)^2$$

ou

$$(8) \quad \overline{\delta^2} = \frac{4 \cdot 28}{\sqrt{m_0}}$$

Cette grandeur est indépendante de la nature du gaz et ne dépend que du nombre de molécules.

III.

Mémoire d'Einstein (20). — Einstein, dans un mémoire de caractère très général, développe l'explication donnée par Smoluchowski pour les déviations de la densité. Dans l'emploi des équations de la théorie électromagnétique, la constante diélectrique qui est liée à la densité par la formule de Lorentz-Mossotti, doit être envisagée comme variable d'un endroit à l'autre du milieu et la solution des équations de propagation fournit à côté d'une onde régulièrement transmise, une onde opalescente qui représente la lumière diffusée à la suite des inégalités locales de la densité. Le calcul d'Einstein comprend deux parties : d'abord la détermination des fluctuations de la constante diélectrique, puis le calcul de la radiation opalescente. Je vais passer rapidement en revue la première partie, et je renverrai au mémoire original, pour la deuxième.

L'entropie S d'un système est liée à la probabilité W de l'état qui lui correspond par la formule de Boltzmann :

$$(9) \quad S = \frac{R}{N} \cdot \log W + C^{\text{te}},$$

dans laquelle R et N sont les constantes précédemment définies (page 7).

Cette relation peut s'écrire :

$$W = e^{\frac{N}{R}S} \times C^{\text{te}}$$

Si S_0 est la valeur de l'entropie pour l'état d'équilibre thermodynamique, et W_0 la probabilité correspondante, on a

$$(10) \quad W = W_0 \cdot e^{-\frac{N}{R} (S - S_0)}$$

Cherchons la signification de $(S - S_0)$. Supposons le système fermé à l'extérieur. Son énergie interne U est constante. Si dA est l'énergie utilisable quand le système passe d'un état à un autre, on a :

$$(11) \quad dU = dA + T \cdot dS = 0.$$

Comme nous pouvons admettre que la température ne varie pas pendant la fluctuation, nous remplacerons T par la température d'équilibre T_0 . Alors

$$dA + T_0 dS = 0$$

$$\text{et } \int dS = S - S_0 = \frac{1}{T_0} A.$$

A est le travail qu'il faut effectuer, par voie isotherme, pour faire passer le système de son état d'équilibre thermodynamique à l'état considéré.

Si $\lambda_1, \lambda_2 \dots \lambda_n$ sont les paramètres qui définissent l'état du système, la probabilité $W(\lambda)$. $d\lambda$ pour que le paramètre λ ait une valeur comprise entre λ et $\lambda + d\lambda$ est

$$(12) \quad W(\lambda) \cdot d\lambda = W_0 \cdot e^{-\frac{N}{R} (S - S_0)} \cdot d\lambda$$

Mais A est fonction des paramètres $\lambda_1 \dots \lambda_n$.

Dans un certain domaine, nous pouvons développer A suivant les puissances de λ et arrêter le développement aux termes en λ^2 . Comme, dans l'exposant, A est multiplié par le terme très grand $\frac{N}{RT_0}$, le facteur exponentiel ne sera différent de zéro que pour de très petites valeurs de A et de λ . Pour ces valeurs de λ , les termes du 1^{er} degré seront négligeables devant ceux du 2^e degré.

Nous aurons alors :

$$(13) \quad W(\lambda) \cdot d\lambda = W_0 \cdot e^{-\frac{N}{2RT_0} a \lambda^2} \cdot d\lambda.$$

Cette relation a la même forme que celle de la loi des erreurs de Gauss.

On en déduit la valeur moyenne de l'écart de l'énergie utilisable correspondant au paramètre λ :

$$\overline{\frac{1}{2} a \lambda^2} = \frac{1}{2} \frac{RT_0}{N}$$

Ceci donne une idée de la petitesse de l'énergie mise en jeu par les fluctuations. Rappelons, à titre de comparaison que l'énergie cinétique moyenne d'une molécule de gaz monoatomique est $\frac{3}{2} \frac{RT_0}{N}$. L'énergie de fluctuation est donc le tiers

de cette énergie cinétique ($0,18 \cdot 10^{13}$ ergs à $0^\circ\text{C}.$).

Soit d_0 la densité moyenne d'une substance homogène et $v_0 = \frac{1}{d_0}$ le volume spécifique correspondant.

En un point du fluide, la densité et le volume spécifique auront des valeurs d et v différentes de celles correspondant à l'uniformité.

Supposons le fluide placé dans un cube d'arête L . Un point de ce cube est défini par :

$$\begin{aligned} 0 &< x < L \\ 0 &< y < L \\ 0 &< z < L \end{aligned}$$

Pour l'intérieur de ce cube, nous poserons :

$$(14) \quad d = d_0 + \Delta$$

$$(15) \quad \Delta = \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau} B(\rho, \sigma, \tau) \cos 2\pi \rho \frac{x}{2L} \cos 2\pi \sigma \frac{y}{2L} \cos 2\pi \tau \frac{z}{2L}$$

En toute rigueur, nous ne pouvons pas parler de la densité d'un liquide en un point, mais de la densité dans un espace dont les dimensions sont grandes par rapport à la distance moyenne de molécules voisines.

À cause de cela, les termes du développement pour lesquels une des grandeurs ρ, σ, τ se trouve au delà de certaines limites, n'ont pas de signification physique, mais ceci n'importe pas dans le calcul présent.

Les grandeurs $B(\rho, \sigma, \tau)$ se modifient avec le temps, de telle sorte qu'en moyenne elles sont nulles. Nous allons chercher les lois statistiques qui régissent ces quantités qui jouent le rôle des paramètres λ qui définissaient l'état du système au point de vue thermodynamique.

Nous allons chercher à évaluer le travail A , en fonction des grandeurs B .

Appelons $\varphi(d)$ le travail qu'il faut effectuer pour faire passer, par voie isotherme, l'unité de masse de la densité moyenne d_0 à la densité d . Pour la masse $d \cdot d\tau$ se trouvant dans l'élément de volume $d\tau$, ce travail a la valeur :

$$d \cdot \varphi(d) \cdot d\tau$$

Pour tout le cube de liquide, on a

$$A = \int \varphi(d) \cdot d \cdot d\tau.$$

Si nous admettons que les écarts Δ de la densité de sa valeur moyenne sont petits, comme

$$d = d_0 + \Delta$$

$$\varphi(d) = \varphi(d_0) + \Delta \left(\frac{\partial \varphi}{\partial d} \right)_0 + \frac{\Delta^2}{2} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial d^2} \right)_0 + \dots$$

Comme

$$\varphi(d_0) = 0$$

$$\text{et } \int \Delta \cdot d\tau = 0$$

il vient

$$A = \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial d} \right) + \frac{1}{2} d \frac{\partial^2 \varphi}{\partial d^2} \right] \int \Delta^2 \cdot d\tau.$$

(en laissant de côté l'indice 0).

Mais

$$\int \Delta^2 \cdot d\tau = \frac{L^3}{8} \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau} B^2_{\rho \sigma \tau}$$

car les intégrales de volume des doubles produits de la série de Fourier disparaissent.

Si nous exprimons le travail précédent en fonction du volume spécifique $v = \frac{1}{d}$ nous devons poser

$$\varphi(d) = \psi(v)$$

On obtient alors

$$A = \frac{L^3}{16} v^3 \frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau} B^2_{\rho \sigma \tau}$$

où v et $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}$ correspondent à l'état d'équilibre thermodynamique.

Remarquons que les grandeurs B interviennent uniquement par leurs carrés et non par des doubles produits. Ces grandeurs B sont des paramètres du système de la nature de ceux des relations précédentes.

Les grandeurs B suivent la loi des erreurs de Gauss, et l'on a

$$\frac{L^3}{8} v^3 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial v^2} \overline{B^2_{\rho \sigma \tau}} = \frac{RT_0}{N}$$

Les propriétés statistiques du système sont complètement définies, et ramenées à celles de la fonction thermodynamique $\psi(v)$.

M. Einstein a négligé dans son calcul les termes en Δ^3 et au-dessus. Ceci n'est possible que si $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}$ n'est pas trop petit, ou ne s'annule pas pour le cas de l'équilibre thermodynamique. Si l'on prend un liquide à son état critique $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = - \frac{\partial p}{\partial v}$ s'annule. Les formules d'Einstein ne sont plus applicables au point critique, ni même à son voisinage immédiat.

Dans l'application des équations de la théorie électromagnétique, on admet que le champ électrique F_0 de l'onde lumineuse incidente, qui est celui correspondant au cas où la constante diélectrique n^2 ne varie pas, se compose du champ réel F et d'un champ d'opalescence f .

On calcule alors le champ d'opalescence émis par une onde monochromatique de longueur d'onde λ dans un cube de fluide d'arête l , le centre d'émission étant supposé placé à la distance D infiniment grande par rapport à l .

L'onde lumineuse incidente étant définie par ses composantes sur trois axes rectangulaires convenablement choisis, et qui sont de la forme

$$(16) \quad (F_0)_y = A_y \cos \frac{2\pi}{T} \left(t - \frac{mx + ny + pz}{v} \right)$$

on trouve pour valeur moyenne de la composante f_y du champ d'opalescence f sur l'axe correspondant :

$$(17) \quad \overline{f_y^2} = \frac{RT_0}{N} \cdot \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \cdot \frac{1}{(4\pi D)^2} \cdot \frac{1}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}} \cdot v \cdot \left(\frac{\partial K}{\partial v} \right)^2 \cdot l^3 \cdot \frac{A_y^2}{2}$$

Si I_0 est l'intensité de la lumière incidente, i celle de la lumière opalescente à la distance D , φ l'angle du vecteur électrique incident avec le plan normal au rayon opalescent observé, Q le volume opalescent ; on a :

$$(18) \quad \frac{i}{I_0} = \pi^2 \cdot \frac{RT_0}{N} \cdot \frac{1}{\lambda^4} \cdot \frac{1}{D^2} \cdot \frac{1}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}} \cdot v \cdot \left(\frac{\partial K}{\partial v} \right)^2 \cdot Q \cdot \cos^2 \varphi$$

Dans son calcul, Einstein suppose polarisée la lumière incidente. En ne faisant pas cette restriction, on aurait :

$$(19) \quad \frac{i}{I_0} = \frac{\pi^2}{2} \cdot \frac{RT_0}{N} \cdot \frac{1}{\lambda^4} \cdot \frac{1}{D^2} \cdot \frac{1}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}} \cdot v \cdot \left(\frac{\partial K}{\partial v} \right)^2 \cdot Q \cdot \cos^2 \varphi$$

Dans le cas d'une substance homogène, on a

$$\psi(v) = - \int p \cdot dv$$

$$\text{et} \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = - \frac{\partial p}{\partial v}$$

La formule de Lorentz-Mossotti donne :

$$\frac{K - \frac{1}{2}}{K + \frac{1}{2}} v = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} v = \text{Cte.}$$

$$\text{d'où } \left(\frac{\partial K}{\partial v}\right)^2 = \left(\frac{\partial n^2}{\partial v}\right)^2 = \frac{(n^2 - 1)^2 (n^2 + 2)^2}{9 v^2}.$$

On a pour la lumière diffusée :

$$(20) \quad \frac{i}{i_0} = \frac{\pi^2}{18} \frac{RT_0}{N} \frac{1}{\lambda^4} \frac{1}{D^2} \frac{(n^2 - 1)^2 (n^2 + 2)^2}{-v \frac{\partial p}{\partial v}} Q \cos^2 \varphi.$$

Introduisons la compressibilité β . Pour la lumière diffusée par un centimètre cube de fluide, à angle droit avec le rayon incident, on a :

$$(21) \quad s = \frac{\pi^2}{18} \frac{RT}{N} \frac{1}{\lambda^4} (n^2 - 1)^2 (n^2 + 2)^2 \beta.$$

Dans le cas d'un gaz ou d'une vapeur, obéissant ou non à la loi de Boyle, on a approximativement $(n^2 + 2) = 3$ et $(n^2 - 1)^2 = 4 (n - 1)^2$. La relation précédente s'écrit alors :

$$(22) \quad s = 2 \pi^2 \frac{RT}{N} \frac{1}{\lambda^4} (n - 1)^2 \beta.$$

Au voisinage du point critique, on a :

$$v \frac{\partial p}{\partial v} = - 10 \frac{p_c}{v_c} (T - \Theta)$$

En portant cette valeur dans l'expression précédente, on voit que s est proportionnel à $(T - \Theta)$.

IV.

Smoluchowski, en 1912, étend sa théorie et en tire de nouvelles conséquences.

L'équation réduite de Van der Waals s'écrit :

$$(23) \quad p' = \frac{8T'}{3v' - 1} - \frac{3}{v'^2}$$

Au voisinage du point critique :

$$p' = v' = T' = 1$$

On a la forme approchée :

$$\Delta p' = 4 \Delta T' \left[1 - \frac{3}{2} \Delta v' + \frac{9}{4} \Delta v'^2 \right] - \frac{3}{2} \Delta v'^3$$

$$\text{avec } \Delta p' = p' - 1 = \frac{p - p_c}{p_c}$$

Le développement de

$$\int_{v_0}^v (p - p_0) \cdot dv$$

est alors donné de façon approchée par

$$- p_c v_c \left[\frac{\delta^2}{2} (6 \Delta T' - 18 \Delta T' \Delta v' + \frac{9}{2} \Delta v'^2) + \frac{\delta^3}{2.3} (18 \Delta T' - 9 \Delta v' + \frac{9 \delta^4}{2.3.4}) \right]$$

La 3^e puissance de δ est généralement négligeable ainsi que la 4^e, si $\Delta T'$ est grand par rapport à $\frac{\delta^2}{2}$. Le calcul montre que l'on peut négliger δ^4 , sauf à une distance de moins de $\frac{1}{100}$ de degré de la température critique.

L'effet du terme en δ^4 est de donner pour l'opalescence des valeurs plus petites que celles fournies par la formule simplifiée, et ceci surtout pour les courtes longueurs d'onde. Il influe donc sur la couleur de l'opalescence.

Il est encore possible que les déviations à la loi de la 4^e puissance de λ (loi du bleu de Rayleigh) observées par K. Onnes et Keesom et par moi-même, à moins de 0°5 de Θ soient dues plutôt à ce qu'à de telles températures les éléments de volume dans lesquels les écarts de la densité de sa valeur d'uniformité sont considérables, ne sont plus petits par rapport à la longueur d'onde comme le suppose la théorie.

Supposons donc que nous observons l'opalescence à une distance du point critique telle que l'on puisse négliger le terme en δ^3 . Dans ce cas, la formule donnée par Einstein est valable, en y remplaçant $\frac{\partial p}{\partial v}$ par

$$- 6 \frac{p_c}{v_c} \left[\Delta T' (1 - 3 \Delta v') + \frac{3}{4} \Delta v'^2 \right].$$

La relation entre la température et le volume spécifique peut être représentée par un système de courbes hyperboliques d'isopalescence

$$s \left[\Delta T' - 3 \Delta T' \Delta v' + \frac{3}{4} \Delta v'^2 \right] = \text{Cte.}$$

Supposons la substance contenue dans un tube de Natterer et la température décroissant lentement jusqu'au moment de la séparation en deux phases. La température pour laquelle ceci se produit pour un $\Delta v'$ donné est déterminée par l'équation de la courbe limite. Développons toutes les variables en séries au voisinage du point critique.

Les volumes spécifiques réduits des états liquide et gazeux sont des fonctions de la valeur absolue Δt de l'écart avec la température critique.

$$v'_1 = 1 - 2 \sqrt{\Delta t} + \frac{18}{5} \Delta t$$

$$v'_2 = 1 + 2 \sqrt{\Delta t} + \frac{18}{5} \Delta t$$

Quand $\Delta v'$ est positif ou négatif, le ménisque se forme à la partie supérieure ou à la partie inférieure du tube. La température critique apparente est alors inférieure à la température critique vraie de $\Delta t = \frac{\Delta v'^2}{4}$ et l'opalescence dans ces conditions est inversement proportionnelle à la valeur.

$$\frac{\partial p}{\partial v} = - 6 \frac{p_c}{v_c} \left[\frac{\Delta v'^2}{2} + \frac{3}{4} \Delta v'^3 \right]$$

$$= - 12 \frac{p_c}{v_c} \left[\Delta t \pm \frac{3}{4} \Delta t^{\frac{3}{2}} \right]$$

Elle est plus grande pour les valeurs négatives de $\Delta v'$ que pour ses valeurs positives. Pour des températures plus élevées, dans le cas d'une seule phase, nous pouvons prendre

$$\frac{\partial p}{\partial v} = - 6 \frac{p_c}{v_c} [\Delta t' + 2 \Delta t]$$

si $\Delta t'$ est l'excès de la température actuelle sur la température critique apparente. Mais si la température tombe de $\Delta t'$ au-dessous du point de séparation, nous devons poser

$$\frac{\partial p}{\partial v} = - 6 \frac{p_c}{v_c} [2 \Delta t' + 2 \Delta t]$$

Nous voyons ainsi que :

1^o Pour une température donnée, l'opalescence est plus petite si le volume spécifique est plus grand ou plus petit que le volume critique;

2^o L'opalescence des deux phases coexistantes (liquide et gaz) est, en première approximation la même ; mais si on fait entrer dans le calcul les termes de rang plus élevé que le 2^e, on la trouve plus petite pour l'état gazeux ;

3^o L'opalescence diminue plus lentement (2 fois si $\Delta v' = 0$) quand la température croît au-dessus du point de séparation que lorsqu'elle tombe au-dessous.

Smoluchowski, après avoir rappelé les quelques expériences faites sur l'opalescence critique, dit :

« Les mesures quantitatives de l'opalescence ont été faites seulement sur l'état à une phase et ont été comparées à la théorie, en admettant pour le volume spécifique la valeur critique exacte. Comme ceci semble un point quelque peu douteux, des mesures sur plusieurs tubes, avec différentes valeurs du volume spécifique sont très désirables ».

L'auteur termine en mettant en évidence l'importance qu'auraient des recherches expérimentales plus complètes sur l'opalescence critique. Ce phénomène en effet semble être la conséquence de la non-homogénéité intrinsèque de la matière, propriété dont l'explication sort des limites de la thermodynamique classique.

V.

M. F.-B. Young a publié en 1910 les résultats d'un travail expérimental très soigné sur l'état critique de l'éther éthylique, au cours duquel il a étudié spécialement les phéno-

mènes optiques particuliers à cet état et notamment l'opalescence. Il donne des effets généraux qu'il a observé sur l'éther une description dont j'ai vérifié la parfaite exactitude au cours de mes recherches sur le même liquide. Pour cette raison, je citerai ici quelques extraits du texte de Young, relatifs à un tube de température critique $\Theta = 193^{\circ}59$ C.

I. Si le tube est refroidi lentement après avoir été maintenu à une température supérieure de 3° environ à sa température critique :

a) Une légère brume opalescente apparaît dans le tube et devient de plus en plus dense, d'abord très lentement puis plus rapidement à mesure qu'on s'approche de T_c .

Immédiatement au-dessus de cette température, un brouillard dense et opaque envahit le tube et la substance apparaît vivement agitée.

b) A T_c un ménisque léger et plat monte lentement dans le tube. Une vive ébullition de fines bulles est visible à travers la forte opalescence qui persiste après l'apparition du ménisque.

c) Si la température continue à décroître, l'opalescence devient plus pâle et disparaît peu à peu. L'ébullition devient plus marquée pendant qu'une condensation apparaît dans la vapeur. Le ménisque monte lentement, devenant en même temps plus clair et prenant une forme concave. Si la décroissance de température se fait par bonds de $0^{\circ}02$, le tube devient chaque fois plein d'un nuage huileux qui se résout en une pluie de petites bulles et de gouttes montant et descendant respectivement vers le ménisque.

Ces apparences doivent être regardées comme celles correspondant aux conditions d'équilibre, car si on arrête la chute de température, les changements décrits peuvent être immobilisés en chaque point.

II. Si la température croît très lentement, on observe le phénomène inverse de celui dû au refroidissement lent, sauf la condensation dans la vapeur.

III. Si la température croît rapidement, au voisinage de T_c , le liquide devient opalescent et après quelques minutes la vapeur le devient aussi. En même temps, le ménisque descend dans le tube.

IV. Si la température est amenée rapidement un peu au-dessus de T_c (à $0^{\circ}20$) et ensuite maintenue constante, le ménisque prend rapidement un aspect mal défini et une allure nébuleuse, puis il semble prendre une forme nettement

convexe. La substance au voisinage du ménisque qui va disparaître devient rapidement très opalescente; le sommet de la colonne opalescente devient moins bien défini; celle-ci s'étend dans la substance inférieure, jusqu'à être uniforme. Plus la température s'élève rapidement, plus vite le ménisque s'évanouit et moins grande est l'opalescence.

Dans chaque cas, l'apparence finale est celle que l'on obtiendrait en amenant lentement le tube à la même température. La hauteur à laquelle disparaît le ménisque varie avec la rapidité suivant laquelle la température est amenée à la valeur voulue. Plus cette température croît rapidement, plus grande est cette hauteur.

M. Young a étudié un dispositif expérimental intéressant avec lequel on peut provoquer artificiellement l'opalescence. Un fil parcouru par un courant électrique permet d'amener la partie supérieure du tube à une température plus élevée que celle de la partie inférieure. On porte d'abord le tube à une température un peu supérieure à T_c et on la maintient constante pendant quelques minutes. On assure une parfaite uniformité dans le fluide en l'agitant vivement. Le contenu du tube est alors uniformément opalescent. A ce moment, on chauffe la partie supérieure du tube. L'opalescence s'évanouit lentement; la zone de transition que l'on décèle par la déformation des lignes verticales d'un quadrillage vu à travers le tube se trouve à la partie inférieure du fil chauffant. Quand le courant de chauffe est interrompu, l'aspect du tube reste inaltéré pendant environ trois minutes, puis une faible opalescence apparaît dans la zone de transition qui s'étend peu à peu et remplit la partie inférieure du tube. La partie supérieure de l'éther devient de plus en plus opalescente et finalement l'aspect du tube redevient ce qu'il était avant le chauffage local. Ces observations montrent l'importance qu'il y a à chauffer très régulièrement et lentement les tubes observés.

M. Young a réussi, en faisant passer un fort courant dans le fil, à faire disparaître le ménisque quand la température de l'enceinte où est le tube était encore à 80° au-dessous de T_c , de sorte que la partie inférieure de l'éther était fort probablement encore à l'état liquide.

Par suite de la très grande différence des densités obtenue dans ce cas, la zone de transition est extrêmement bien marquée, mais sa largeur est si faible qu'elle a l'aspect d'un ménisque convexe. Cette convexité ne semble qu'apparente à

M. Young et il l'explique par des effets de réfraction sur les lignes horizontales placées derrière le tube et dus à la présence dans un tube cylindrique d'un milieu dont la densité croît graduellement vers le bas.

M. Young attire l'attention sur la différence qui existe entre les deux sortes de troubles optiques qui se produisent au moment du passage à l'état critique. J'insiste également sur cette distinction. Il faut tenir compte d'abord du trouble stable opalescent qui se produit au-dessus et au-dessous de Θ et que Young qualifie de « *dry fog* ». Ce trouble a, en effet, l'aspect de la brume bleuâtre. Au moment de l'apparition ou de la disparition du ménisque, le « *dry fog* » se change en un « *wet fog* », véritable nuage de condensation superposé au premier et comparable à un brouillard grisâtre épais. Les particules opalescentes du premier trouble deviennent peut-être à un certain moment des noyaux de condensation et le « *wet fog* » pourrait s'expliquer alors par une théorie de l'émulsion.

M. Young a essayé, et c'est une partie intéressante de son travail, de déterminer expérimentalement la forme d'une courbe qui relierait la température et l'intensité de l'opalescence correspondante. Pour cela un certain nombre de tubes identiques sont remplis de solutions opalescentes de lait dans l'eau, de concentrations allant de 0,02 % à 10 %.

On compare les tubes à éther, aux diverses températures, à cette échelle d'opalescence.

M. Young, étudiant enfin l'influence des impuretés sur l'opalescence a constaté que celle-ci est plutôt retardée que favorisée par la présence des impuretés. Plus l'éther employé est pur, plus il donne rapidement des signes d'opalescence générale quand la température croît. La vitesse avec laquelle l'opalescence devient uniforme dans toute la substance quand le tube est porté lentement au-dessus de T_c doit être prise comme critérium de l'absence dans la substance d'impuretés gazeuses.

VI.

M. E. Cardoso (22, 26, 27) a étudié spécialement l'opalescence critique des gaz liquéfiés. Au cours d'une longue série de très beaux travaux, il a cherché d'abord à préciser le domaine de la visibilité de l'opalescence pour les gaz CO_2 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , N_2O , CN et NH_3 .

Le fluide étudié est enfermé dans un tube de Cailletet contenant un agitateur électromagnétique de Kuenen. Voici la description du phénomène, donnée par l'auteur :

« A 3 ou 4 dixièmes de degré au-dessous de la température critique, le ménisque qui, par la méthode statique, aurait été encore bien stable, disparaissait par agitation et il se produisait une émulsion plus ou moins opalescente. En réglant la température du thermostat pour des températures de plus en plus rapprochées du point critique, on constatait que l'intensité de l'opalescence augmentait, atteignait un maximum et, au point critique, avait complètement disparu ».

Dans une autre série de recherches faites avec les mêmes gaz dans des tubes de Natterer, M. Cardoso a observé les apparences suivantes :

« L'opalescence apparaissait (par agitation ou sans agitation du fluide) déjà à 3° au-dessous du point critique, son intensité qui était plus forte dans la phase liquide allait en augmentant et s'égalisant dans les deux phases à mesure que la température s'élevait, elle atteignait son maximum vers le point critique et disparaissait à 3° au-dessus du point critique ».

On voit que les limites entre lesquelles se produit l'opalescence présentent avec celles observées précédemment une différence notable.

Une troisième série d'expériences porte sur les quatre gaz permanents O, CO, CH⁴, N.

Les résultats obtenus sont les suivants : « Que l'on opérât à température montante ou descendante, par agitation ou sans agitation, par compression ou par détente brusque du fluide, en faisant varier (au moyen du compresseur) les remplissages, jamais il ne m'a été possible d'observer la moindre opalescence. »

M. Cardoso fait remarquer que cette constatation porte sur des centaines d'expériences. De nouveaux essais faits sur CO² avec le même appareil et dans des conditions identiques aux précédentes, ont permis de voir nettement l'opalescence de ce gaz.

M. Cardoso conclut de cela que « les gaz permanents O, CO, N et CH⁴ ne donnent pas le phénomène de l'opalescence, ou tout au plus, ils le donnent trop faiblement ou sur un intervalle de température trop restreint pour qu'on l'atteigne expérimentalement avec facilité ».

Dans un travail récent, Kuenen (30) signale que l'oxygène

pur et l'argon ne semblent pas présenter le phénomène de l'opalescence, à leur température critique.

Les résultats des premières expériences de Cardoso peuvent s'interpréter en admettant la formation d'une émulsion, qui devient plus facile au moment de l'égalisation des densités des deux phases. Mais ceci n'explique plus la présence de l'opalescence à 3° au-dessus du point critique.

M. Cardoso montre que l'on peut prévoir de deux façons la non-visibilité de l'opalescence pour les gaz à basse température critique. En partant de l'équation de distribution de Maxwell, on voit que les vitesses des molécules deviennent de plus en plus uniformes à mesure que la température s'abaisse. Il est, dès lors, permis d'admettre que des molécules qui ont des vitesses sensiblement uniformes se répartissent régulièrement dans l'espace et que les formations d'amas moléculaires y deviennent, de ce fait, plus difficiles.

Comme il n'y a ni condensations ni raréactions, il n'y aura pas de modifications locales de l'indice de réfraction et, par suite, pas d'opalescence. La théorie de Smoluchowski permet aussi de prévoir le résultat expérimental obtenu par Cardoso. Nous avons vu que la valeur du carré moyen de l'écart de la densité de sa valeur moyenne, déduite de la formule des probabilités est :

$$(5) \quad \overline{\delta^2} = \frac{RT}{m_0 v_0^2 \left(-\frac{\partial p}{\partial v} \right)_0}$$

Le phénomène d'opalescence corrélatif des variations de densité commence à prendre quelque importance quand $\frac{\partial p}{\partial v}$ prend des valeurs très petites et passe par un maximum d'intensité quand $\frac{\partial p}{\partial v} = 0$. Le théorème des états correspondants indique que l'intervalle de température lié aux valeurs de $\frac{\partial p}{\partial v}$ pour lesquelles l'opalescence devient visible, diminue à mesure que la température critique s'abaisse.

Cet intervalle a peut-être dans le cas des gaz permanents une valeur trop faible pour que nous puissions apercevoir le phénomène.

Nous pouvons remarquer, en outre, avec Cardoso et Young,

que l'apparition d'une opalescence très faible est difficile à constater expérimentalement et que certaines conditions d'observation peuvent nuire à la visibilité du phénomène, par exemple les réfractions sur les parois d'un tube cylindrique.

VII.

MM. Kamerlingh Onnes et Keesom avaient effectué avant la publication du premier mémoire de Smoluchowski une série d'expériences pour déterminer les lois qui relient d'une part la température et l'intensité de la lumière diffusée par le brouillard critique et d'autre part cette intensité et la longueur d'onde de la lumière incidente (18).

Le faisceau de lumière diffusée à 90° par de l'éthylène contenu dans un tube scellé immergé dans un bain liquide, et ayant sensiblement le remplissage critique, est concentré sur la fente d'un spectroscope de Hilger et son intensité est comparée à celle d'un faisceau issu de la même source rejeté par des miroirs sur la fente du spectroscope et affaibli de façon connue par des prismes polarisants.

Les mesures donnent pour la région du spectre voisine de la raie D les résultats groupés dans le tableau suivant :

t	INTENSITÉ observée	INTENSITÉ calculée	O — C	$\frac{O - C}{O}$
2 ° 35	0,190	0,213	— 0,023	— 12 %
1 ° 36	0,337	0,368	— 0,031	— 9
0 ° 685	0,671	0,730	— 0,059	— 9
0 ° 50	1	1	0	
0 ° 24	2,61	2,08	+ 0,53	+ 20
0 ° 06	6,11	8,33	— 2,22	— 36

La température critique de l'éthylène étudié est $11^\circ 18$ C. Pour ces mesures relatives, on a pris l'intensité diffusée égale à 1 pour $t = 0,5$ et calculé les valeurs à partir de $0,5 \times \text{int.} = C^{\text{te}}$.

On voit qu'en première approximation et pas trop près de la température critique, cette intensité est inversement proportionnelle à la différence entre la température critique et la température d'observation.

Les auteurs ont fait de même une série de mesures pour deux régions du spectre voisines des raies D et F. Le tableau suivant indique pour diverses températures la valeur du rapport des intensités de la lumière diffusée dans ces deux cas.

T obs.	t	$\frac{\text{int. diff (F)}}{\text{int. diff (D)}}$
13 ° 59	2 ° 41	2,00
12 ° 54	1 ° 36	2,01
11 ° 855	0 ° 67	1,85
11 ° 68	0 ° 50	1,66
11 ° 43	0 ° 25	1,18

Le rapport calculé des valeurs λ_D^4 et λ_F^4 est 2,13. C'est la valeur du rapport des intensités de lumière diffusée que donne la théorie de Lord Rayleigh dans le cas de la diffusion par des particules petites par rapport à la longueur d'onde. On voit qu'à partir de 0°7 au-dessous de la température critique, le trouble se comporte optiquement comme un milieu dispersif différent d'un milieu dans lequel sont en suspension des particules diffusantes de dimensions petites par rapport à λ .

MM. K. Onnes et Keesom ont effectué une mesure sommaire de l'intensité absolue de la lumière diffusée en comparant son intensité à celle du même faisceau, réfléchi par un miroir d'argent. Ils trouvent que, à 11°93, la quantité de lumière diffusée normalement à la direction d'incidence, pour un angle d'ouverture 1 est 0,0007 si la quantité de lumière incidente non polarisée est prise égale à 1. Ils donnent comme valeur plus probable 0,0008 en tenant compte de corrections accessoires.

VIII.

Dans les mémoires que nous avons passés en revue, et aussi bien pour un mélange binaire que pour une substance unique, on a considéré les fluctuations de la densité dues à des éléments de volume infiniment petits, comme indépendantes les unes des autres. Les formules établies ainsi donnent au point critique une valeur infinie pour l'opalescence, résultat nettement contraire aux expériences.

Ornstein et Zernike (24, 25), dans une série de mémoires récents, ont montré qu'au voisinage du point critique il y a renforcement de la tendance à la formation d'amas moléculaires et ils ont repris les calculs en faisant intervenir l'action réciproque des éléments de volume. Des facteurs de correction apparaissent alors dans les formules qui donnent la variation de la densité et l'opalescence.

Le terme $-\frac{\partial p}{\partial v}$ doit être remplacé dans la formule générale d'Einstein par

$$-\frac{\partial p}{\partial v} + \frac{4 \pi RT}{v^2} - \frac{\varepsilon^2}{n^2 \lambda^2}$$

Dans ce nouveau terme, ε est une mesure du rayon d'action de la molécule.

Au point critique même, comme $\frac{\partial p}{\partial v} = 0$, on a, pour rapport de l'intensité diffusée à l'intensité incidente :

$$\frac{2 \pi}{27} \cdot \frac{n^2 (n^2 - 1)^2 (n^2 + 2)^2}{N \cdot \lambda^2 \varepsilon^2} v$$

On voit qu'à ce moment l'opalescence n'est plus proportionnelle à λ^4 , mais à λ^{-2} . On n'avait pas jusqu'ici cherché à vérifier cette loi expérimentalement.

IX.

Résumons en quelques mots les conclusions des divers travaux théoriques que nous venons de citer.

1° L'opalescence doit varier *en raison inverse de la température comptée à partir de la température critique.*

2° L'opalescence doit varier *comme l'inverse de la quatrième puissance de la longueur d'onde jusqu'au voisinage de la température critique, où elle varie comme l'inverse de la deuxième puissance de λ .*

3° L'opalescence doit *dépendre du remplissage des tubes et être plus grande pour un tube à remplissage critique.*

4° L'opalescence doit être *un peu plus intense à températures décroissantes qu'à températures croissantes.*

5° L'opalescence de la *phase vapeur* doit être un peu *plus petite* que celle de la phase liquide.

6° *Les gaz à très basse température critique ne présentent pas le phénomène de l'opalescence.*

De toutes ces conclusions ayant trait à un *liquide pur*, les preuves expérimentales existant fin 1913 étaient insuffisantes. La première loi et une partie de la deuxième étaient vérifiées de façon succincte. Les expériences de F.-B. Young avaient donné des résultats purement qualitatifs.

Il m'a semblé particulièrement intéressant et utile de contribuer à l'étude de l'opalescence critique en donnant aux résultats remarquables des calculs déjà faits, une base expérimentale solide.

Aux questions précédentes posées par la théorie, j'ai cherché à répondre en étudiant cinq liquides à températures critiques élevées présentant une opalescence très accusée. J'ai choisi l'éther et quatre acétates parce que ces corps sont relativement faciles à obtenir purs et que leurs pressions critiques sont du même ordre de grandeur (46 atm. pour l'acétate de méthyle, 31 pour l'isobutyle) et notablement moindres que celles de corps qu'il eut été peut-être plus facile d'étudier au voisinage de la température ordinaire (CO_2 , 73 atm. à 31° ; NO, 75 atm. à 37° ; HCl 83 atm. à 52°).

En même temps, j'ai fait quelques observations accessoires sur l'influence des conditions extérieures et la variation de l'opalescence avec la nature des liquides étudiés.

Les difficultés expérimentales à vaincre dans de telles recherches sont de tous ordres. Le phénomène est peu intense au début et à la fin ; il est modifié énormément par la moindre trace d'impuretés ou la moindre variation locale de température. Il y aurait intérêt à faire les mesures sur une grande masse de liquide contenue dans une cuve à faces parallèles. Mais un tel dispositif semble difficilement réalisable à cause de la pression qui s'établit à l'intérieur, et de la température élevée. L'emploi de tubes cylindriques larges est même assez limité.

DEUXIÈME PARTIE

Dispositifs expérimentaux et technique opératoire

CHAPITRE PREMIER

ENCEINTES A TEMPÉRATURE CONSTANTE

La réalisation d'une enceinte dont on peut aisément faire varier très lentement ou maintenir bien constante la température est une difficulté expérimentale importante de l'étude de l'état critique par la méthode optique, surtout lorsque cette étude porte sur des liquides à température critique élevée. On peut dire que presque tous les systèmes de chauffage et de régulation ont été mis en œuvre au cours des recherches faites sur la question.

Les bains de liquide (eau, huile, paraffine) et les étuves à vapeur de liquides bouillant sous des pressions variables ont surtout été employés. Ces systèmes, qui donnent des températures très constantes, présentent l'inconvénient de n'offrir qu'un champ de températures assez restreint et nécessitent le changement du liquide employé pour chaque changement de région sur l'échelle thermométrique.

L'étuve à air chaud présente l'avantage d'une région d'utilisation très étendue. Le principe de construction est le même pour tous les modèles : des boîtes concentriques sont chauffées au gaz et le tube à étudier est placé au centre.

Étuve à gaz. — L'étuve à températures constantes avec laquelle j'ai fait mes premières expériences avait été construite de façon à pouvoir être utilisée depuis la température ordinaire jusqu'à 700 ou 800° (figure 1).

Elle comprend une série de boîtes cubiques concentriques, en tôle de fer soudée à l'autogène, munies chacune d'un couvercle fermant hermétiquement au moyen d'un joint d'amiante fixé sur un rebord de la boîte. J'ai multiplié les masses calorifuges pouvant emmagasiner de la chaleur et la restituer lentement. Entre les 2^e et 3^e boîtes intérieures se trouve une couche K de 30 m/m d'épaisseur de kieselguhr comprimé, et entre les 5^e et 6^e boîtes, vers l'extérieur, est une couche de laine de scories tassée, de 50 m/m d'épaisseur. Toute l'étuve est revêtue extérieurement de toile d'amiante.

L'air, chauffé par un brûleur à gaz à gros becs circule deux fois dans l'étuve avant de s'échapper par une cheminée d'appel C. Le réglage du chauffage se fait en agissant soit sur le débit de gaz au moyen d'un robinet gradué, soit sur le tirage au moyen d'une vanne placée dans le tuyau d'appel et manœuvrée de l'extérieur (levier L).

Un long tube de cuivre, fermé à une extrémité, constitue le réservoir d'un régulateur de débit de gaz R et est placé sur le trajet de l'air chaud. Un thermomètre indique la température dans cette région de l'étuve et un réglage à 0°5 près permet de maintenir à l'intérieur une constance de température de plus de 1/50^e de degré, à 250°, pendant plusieurs heures.

Pour l'observation des objets placés à l'intérieur, les boîtes sont percées, sur leurs faces opposées de trous de 60 m/m de diamètre. Des couronnes en corde d'amiante serrée sont fixées autour de ces trous avec un tube de laiton fermé aux deux extrémités par des glaces G serrées entre des bagues garnies d'amiante. Ce système permet de changer facilement les glaces en cas de rupture et aussi de faire refroidir rapidement (mais toutefois irrégulièrement) l'intérieur de l'étuve. Pour maintenir le tube-laboratoire en face des fenêtres et pouvoir le renverser, une tige munie d'une poignée P passe à frottement doux dans un tube fixé par des joints d'amiante au travers des parois des boîtes (sur les faces autres que celles des fenêtres). L'extrémité filetée de cette tige se visse dans l'écrou d'une pince porte-tube que l'on descend dans l'étuve par le tube fixé au travers des couvercles.

Les couvercles des boîtes sont percés de trous munis aussi

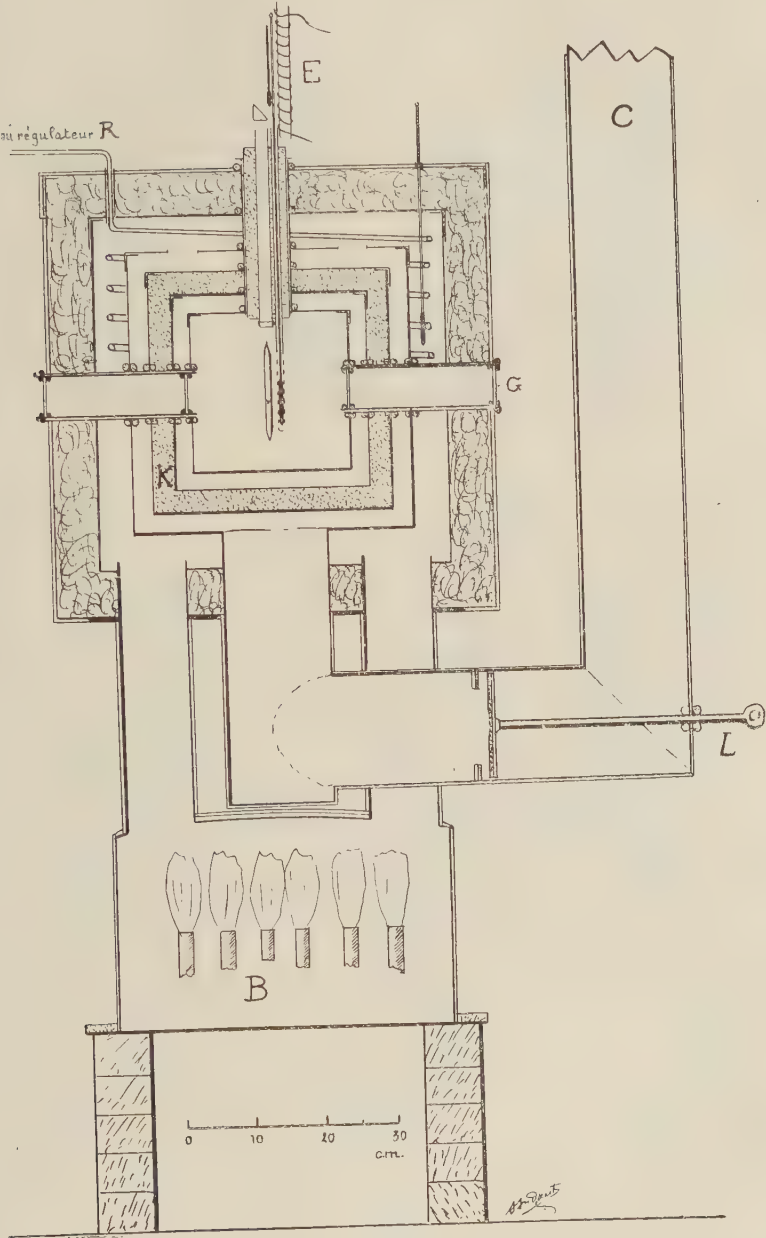


Figure 1

de joints d'amiante dans lesquels est coincé un tube de laiton vertical. Un cylindre de laiton y glisse intérieurement et porte de petits tubes où s'engagent un thermomètre à mercure, la tige d'un agitateur à palettes tournant au fond de la boîte centrale, entraîné de l'extérieur par un petit moteur, et un tube large fermé en bas par une glace, en haut par un prisme à réflexion totale et servant à l'éclairage intérieur de l'étuve, dans certains cas. Les tiges du thermomètre et de l'agitateur sont isolées du laiton par des spires de fil d'amiante.

Le réservoir du thermomètre est protégé contre les explosions possibles du tube par une large gaine en toile métallique.

Cette étuve donne d'excellents résultats au point de vue thermique, mais on est gêné pour la démonter par les couches de calorifuge. D'autre part son refroidissement régulier est beaucoup trop lent pour certaines expériences. Enfin elle est lourde et encombrante.

Etuve électrique. — Pour ces raisons, quand j'ai repris mes expériences, j'ai construit une étuve électrique de poids et de dimensions réduites. Pour pouvoir tourner le tube dans l'enceinte intérieure de l'étuve celle-ci doit avoir de grandes dimensions. J'ai levé cette difficulté en employant une étuve cylindrique symétrique par rapport à l'axe du tube et pouvant tourner avec tous ses accessoires autour d'un axe perpendiculaire au tube en son milieu. Cette disposition permet encore de faire les lectures du thermomètre dans la position horizontale et de parfaire les réglages optiques en donnant à l'étuve de très légères inclinaisons. J'ai réduit le poids en diminuant les masses calorifuges, les pertes par rayonnement étant compensées par la chaleur dégagée par le passage d'un courant facilement réglable. Le démontage et le remontage de l'appareil sont très simples et très rapides (figure 2).

La température maximum que j'ai pu atteindre dans l'étuve utilisée a été de 330°. Je n'ai pu aller au delà parce que l'enveloppe extérieure est en chêne. On pourrait atteindre facilement 600° avec une enveloppe en ardoise ou en métal.

Le système chauffant adopté permet un chauffage rapide ou un chauffage très lent. Le premier s'obtient au moyen des résistances R_1 , R_2 que l'on peut mettre en circuit indépendamment ou en série. Le chauffage lent et la régulation de température sont produits par la résistance R_3 . Des rhéostats placés sur les différents circuits permettent de faire varier l'intensité du courant par dixième d'ampère. La marche du chauffage est surveillée sur un ampèremètre et un voltmètre.

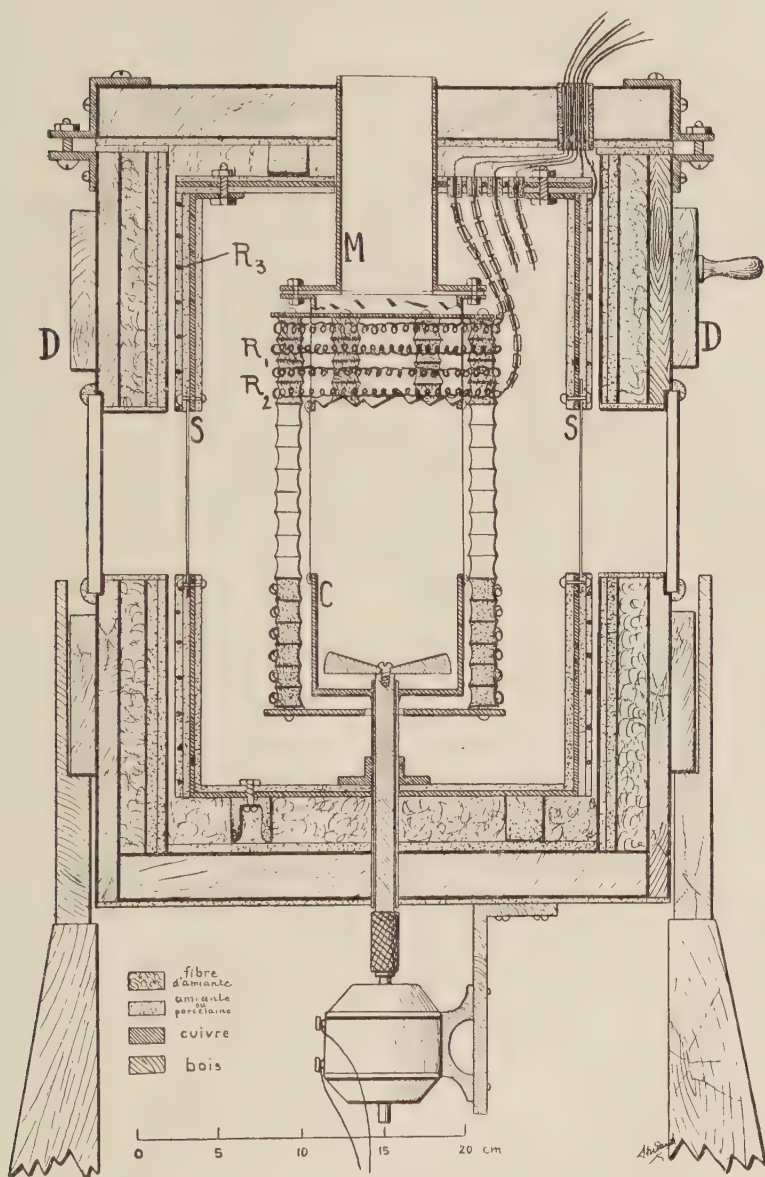


Figure 2

Une série d'essais préalables ont permis d'établir la relation entre l'intensité du courant débité dans un circuit et la vitesse de réchauffement. Il ne m'a jamais paru nécessaire d'installer un régulateur automatique de température car la régulation à la main est très suffisante, surtout si l'on opère aux heures de la journée où les variations de courant du secteur sont très faibles.

L'étuve se compose d'un cylindre de laiton C de 70 m/m de diamètre intérieur et de 220 m/m de hauteur. Ce cylindre est percé de trois fenêtres rectangulaires fermées par des lames de verre mince serrées sur les parois du cylindre entre des bandes d'amiante, sous un cadre en laiton.

Sur le large rebord de la partie supérieure du cylindre est fixé un couvercle portant un tube qui émerge des enveloppes de l'étuve.

Le premier cylindre est placé dans l'axe d'une sorte de cage formée par les résistances chauffantes R_1 R_2 qui sont constituées par du fil de nickel-chrome (portés au rouge pour une intensité de 11 ampères) et sont reliées à de gros fils de cuivre qui sortent de l'étuve dans des tubes de verre ou de porcelaine.

La cage se fixe au rebord de la boîte centrale au moyen de deux écrous.

La deuxième enceinte est un cylindre de cuivre rouge S recouvert sur ses deux faces de carton d'amiante de 4 m/m. Il est percé de trois fenêtres munies de lames de verre. Ce cylindre est fermé par un couvercle fixé par des écrous. Sur l'amiante tapissant extérieurement le cylindre est enroulé un fil de nickel-chrome R_3 maintenu en place par des bandes de carton d'amiante.

L'enceinte extérieure, qui sert de masse calorifuge et diminue les pertes par rayonnement, se compose d'une couche de 5 centimètres d'épaisseur de fibre d'amiante, entre des cartons d'amiante de 8 m/m, et d'une enveloppe octogonale en chêne de 10 m/m d'épaisseur. Du carton d'amiante enveloppe le tout. Tous les vides, entre enceintes, sont comblés avec de la fibre d'amiante. Trois fenêtres sont pratiquées dans l'enveloppe extérieure et fermées par des glaces mastiquées (kaolin et silicate de soude, ou poudre d'amiante et eau).

Dans le tube central M passe à frottement doux un cylindre de laiton bourré d'amiante muni de tubes où glissent les divers appareils plongés dans l'étuve : thermomètres, couples thermoélectriques, tubes, etc.

Le dispositif suivant permet de changer les tubes à observer

sans dérégler le montage optique, et permet de placer les différents tubes rigoureusement dans la même position.

Une gaine en laiton mince est percée de trois fentes longitudinales (3 m/m, 20 m/m) à bords bien nets. Cette gaine est fermée au bas par un tampon d'amiante et elle est percée de larges trous sur toute sa longueur, sauf près des fentes ; celles-ci sont amenées à la hauteur des fenêtres de l'étuve au moyen d'une crémaillère. On fait descendre le tube à étudier dans la gaine en le maintenant par un fil de cuivre fin bouclé autour de la pointe effilée dirigée vers le bas. Derrière le tube, on fait glisser un piston garni d'amiante. Pour changer de tube on enlève le piston et on tire doucement sur le fil de cuivre. Le changement se fait facilement même quand l'étuve est portée à haute température.

Pour bien assurer l'uniformité de la température dans le cylindre central, une hélice placée à la partie inférieure de ce cylindre est mise en rotation rapide par un petit moteur fixé sur le fond de l'étuve et qui la suit quand on la renverse. La transmission du mouvement de l'arbre du moteur à la tige de l'hélice qui est chaude se fait par un morceau de caoutchouc : il n'y a pas apport de chaleur au moteur par conductibilité, les pièces métalliques ne se touchant pas.

Le retournement de l'étuve se fait grâce à deux disques D de bois épais fixés sur les parois extérieures opposées et qui tournent sur deux coussinets solidaires d'un bâti qui porte tous les accessoires (rhéostats, manettes, etc...). Des butoirs assurent le retour de l'étuve à la même position, après renversement.

CHAPITRE II

PRÉPARATION DES TUBES ET DES LIQUIDES

Quand on veut étudier l'état critique, on doit se préoccuper avant tout d'utiliser des corps d'une pureté parfaite. Il faut, d'une part, supprimer totalement les impuretés chimiques et l'humidité, et d'autre part, expulser complètement les gaz dissous.

La première condition se réalise, parfois cependant avec difficulté, au moyen de distillations fractionnées multiples en présence d'agents chimiques purs convenablement choisis, puis par des séjours prolongés et de nouvelles distillations fractionnées de plus en plus serrées, sur un agent déshydratant (sodium, P_2O_5 , etc...)

Les progrès sensibles qui ont conduit à des mesures d'une sûreté plus grande ont porté sur la deuxième condition à remplir : la suppression des gaz.

Dans les expériences faites jusqu'en 1906, les précautions prises dans ce but consistaient en une série d'ébullitions des liquides à la pression normale ou sous pression réduite. Elles se faisaient dans le tube lui-même ou dans un réservoir relié à celui-ci par un joint en liège ou en caoutchouc. L'imperfection de la méthode provient de la présence de ces joints et de l'obligation de mettre la vapeur en contact avec du verre fondu, au moment de la fermeture du tube au chalumeau. Il est possible que la vapeur de certains liquides soit décomposée dans ces conditions.

Une méthode entièrement nouvelle, proposée par Kuenen, a été mise en œuvre pour la première fois par Travers et Usher (17). Elle est basée sur le fait qu'on peut extraire presque complètement l'air dissous dans un liquide en congelant ce liquide et en faisant un vide avancé au-dessus du bloc de glace, pendant son dégel.

Travers et Usher effilent les tubes à remplir, plongent la pointe ouverte dans le liquide à étudier puis chauffent le tube.

Au refroidissement, celui-ci se remplit de liquide que l'on congèle. On relie le tube à la pompe à vide par un caoutchouc et on fait le vide pendant le dégel.

Au moment des premiers dégels, on voit se dégager autour du bloc de très grosses bulles de gaz ; après quelques opérations, les bulles sont plus petites et plus rares. Elles se détachent de plus en plus difficilement du bloc de glace et on peut considérer l'opération comme terminée lorsqu'il y a absence complète de bulles au dégel. On scelle le tube au chalumeau en maintenant le liquide congelé.

Cette méthode, bien qu'apportant une amélioration considérable aux conditions réalisées jusqu'alors est encore sujette à critique. En effet, au cours du remplissage, le liquide est en contact avec l'atmosphère du laboratoire et peut se charger de poussières et d'humidité. D'autre part, on raccorde le tube à la pompe à vide avec un tube de caoutchouc ou un joint mastiqué. Enfin, au point de vue pratique, le remplissage exact d'un tube est assez délicat à conduire, car au moment du premier dégel, et surtout pour les liquides qui dissolvent beaucoup de gaz, les bulles très grosses qui se dégagent chassent violemment hors du tube une partie du liquide. Nous verrons que, cependant, cette méthode convenablement modifiée est très commode à employer.

M. F.-B. Young (18) a apporté un soin particulier au remplissage de ses tubes en utilisant la méthode précédente dans un appareil en verre soudé dont j'ai repris la disposition générale, en modifiant quelques points de détail.

On peut se rendre compte facilement de la supériorité de la méthode des congélations. On remplit deux tubes identiques, avec le même liquide, dans le même appareil de Young, mais en appliquant à l'un d'eux seulement la méthode des congélations. On congèle ensuite simultanément les contenus des deux tubes et on les laisse dégeler lentement côte à côte. Le volume des bulles qui se dégagent dans le tube rempli sans congélations est considérable par rapport au volume des rares petites bulles qui se dégagent dans l'autre.

M. F.-B. Young a imaginé un dispositif très simple pour montrer l'avantage de la méthode. Dans un tube on place un plongeur constitué par une cloche en verre soudée à un tube scellé contenant un faisceau de fils de fer. On fait manœuvrer ce plongeur de l'extérieur au moyen d'un puissant électro-aimant mobile le long de deux glissières. On amène la cloche dans la vapeur, où doivent se trouver les traces d'impuretés

gazeuses, si elles existent. On la laisse ensuite descendre dans le liquide. La vapeur entraînée se condense complètement si elle est pure ; mais si elle est mélangée à un gaz, une bulle se forme au sommet de la cloche et se dissout très lentement.

Je ne donnerai pas de description détaillée de l'appareil d'Young, son fonctionnement étant le même que celui de l'appareil que j'ai construit. Je montrerai, en décrivant ce dernier, les différences qui existent entre nos deux montages.

Dans une première série d'expériences sur l'éther j'ai rempli quelques tubes par la méthode de Travers et Usher. Pour obvier à l'inconvénient signalé plus haut de l'expulsion du liquide lors du premier dégel, j'ai donné à l'appareil la forme ci-contre (fig. 3). Les congélations se font dans le large réservoir

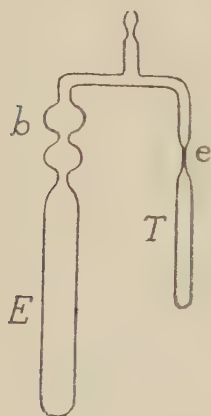


Figure 3

voir E que l'on remplit comme un thermomètre. Les boules *b* empêchent la sortie du liquide au moment du premier dégel. Une fois la purification finie, pendant toute la durée de laquelle T est resté plongé dans l'eau chaude, on fait distiller lentement le liquide de E vers T et on scelle le tube en *e*, le liquide étant congelé dans les deux tubes. On place entre la pompe et l'appareil

des condenseurs plongés dans un mélange réfrigérant.

Un tel dispositif est très commode, surtout lorsqu'on ne dispose que de peu de liquide ou que l'on ne veut remplir que deux ou trois tubes. La mesure exacte du remplissage se fait facilement par pesées.

Pour faire le remplissage simultané de nombreux tubes avec un même liquide et dans des conditions identiques, il faut utiliser un dispositif dont le montage est assez délicat et dont l'emploi nécessite de multiples précautions.

Dans le dispositif de F.-B. Young le liquide se trouve en

contact avec l'atmosphère après la dernière distillation sur le déshydratant, parce que le remplissage se fait en brisant une pointe effilée de l'appareil vide d'air dans le flacon contenant le liquide. D'autre part les tubes à remplir sont soudés à l'appareil et la mesure de leur remplissage par pesées n'est pas possible à faire sans ouvrir les tubes scellés.

Dans l'appareil de remplissage que j'ai construit, j'ai cherché à réaliser les conditions essentielles suivantes :

1^o Obtenir et maintenir un vide très élevé et contrôlé.

2^o Rendre l'appareil facilement réparable et ses parties rapidement interchangeables.

3^o Pouvoir peser les tubes-laboratoires avant et après le remplissage.

4^o Ne mettre le liquide et sa vapeur en présence d'aucune matière qu'ils puissent dissoudre ou entraîner, ni en présence de l'atmosphère.

L'appareil est fait de tubes de verre soudés ; les robinets sont remplacés par des jeux de manomètres à mercure ; les joints en caoutchouc par des joints barométriques à mercure très souples ; les rodages par des mastiquages à la glu marine recouverte de mercure. J'ai évité que le mercure circule dans du caoutchouc, comme c'est le cas dans l'appareil de Young. Le liquide et sa vapeur ne sont en contact qu'avec du mercure distillé et du verre.

Tous les tubes employés ont été lavés avant montage à l'eau régale bouillante, à l'eau distillée, à l'ammoniaque pure puis dans un courant prolongé d'eau distillée et enfin d'alcool distillé. Après montage ils ont été rincés avec de l'éther distillé que l'on y fait circuler par aspiration.

Au cours du travail du verre sur place au moyen du chalumeau à main, il est bon, pour éviter l'introduction d'humidité dans les appareils, de ne souffler qu'à travers une longue colonne d'anhydride phosphorique et de diriger la flamme du chalumeau de façon que la vapeur d'eau provenant de la combustion ne puisse aller se condenser dans les tubes. On peut aussi chauffer au-dessus de 100° les deux tubes à souder sur une dizaine de centimètres de part et d'autre de la jonction. On dessèche enfin tout l'appareil en le chauffant et en y faisant passer un courant très lent d'air sec.

Le dispositif de remplissage comprend quatre groupes d'appareils :

- I. Les éprouvettes à congélation et le tube à charbon de bois.
- II. Les tubes laboratoires pesés.

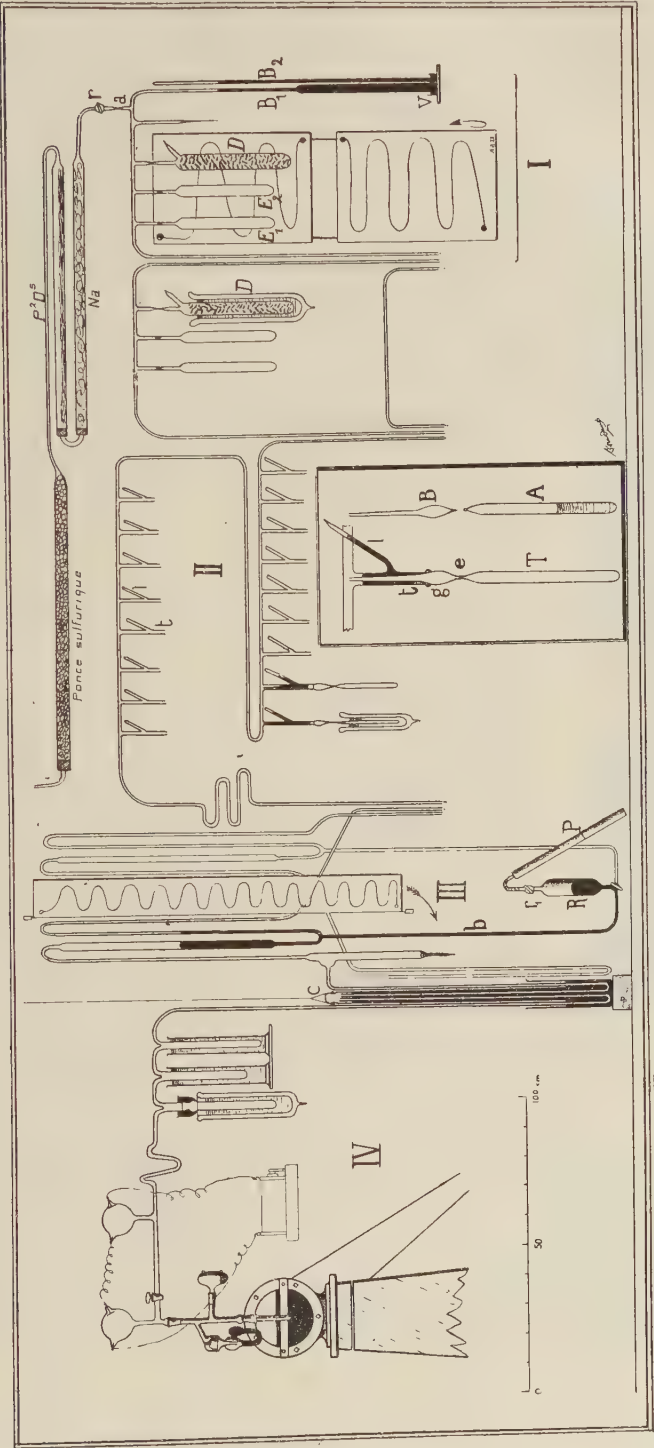


Figure 4

III. Le dispositif manométrique remplaçant un robinet.

IV. Les condenseurs, la pompe de Gaede et les accessoires de contrôle du vide (tubes de Crookes et jauge de Mac-Léod).

Il est commode pour la recherche des fuites, le nettoyage de l'appareil et l'interchangeabilité des éléments, que ces quatre parties ne soient pas soudées les unes aux autres. Dans mon appareil, elles sont réunies par des joints barométriques constitués par des cloches en verre C (long. 850 m/m, diam. 15 m/m) emboîtées sur les branches libres égales de tubes en U (long. 800 m/m) venant des divers appareils à faire communiquer entre eux. La partie ouverte des cloches et les courbures des U plongent dans des cuves à mercure M. En plaçant la cloche sur certaines des branches libres, on met en relation tels appareils que l'on désire (fig. 5).



Figure 5

Les parties I, II et III sont installées en double pour permettre de les remplacer rapidement au cours d'un remplissage en cas de rupture (fig. 4).

I. Le premier groupe comprend deux éprouvettes E_1 , E_2 , à tubulure étranglée, et un tube D à charbon de noix de coco (ou de bois de tilleul) (1) à tubulure étranglée également. L'appareil se termine par un tube B_1 de 90 cent. de longueur, dont la partie inférieure plus large plonge dans une cuve à mercure large V à côté d'un tube barométrique B_2 .

Un tube a muni d'un robinet r non graissé met en relation l'appareil avec une canalisation d'air desséché sur de la ponce sulfurique, de l'anhydride phosphorique, et du sodium en fils, et filtré sur du coton de verre légèrement tassé.

II. Les tubes laboratoires sont en verre d'Iéna, choisis bien réguliers et exempts de défauts optiques grossiers. Un moyen commode pour faire ce choix consiste à les remplir de mercure

(1) Ces charbons sont préparés par calcination du bois dans un creuset puis traitement par un courant de chlore, puis d'hydrogène, et enfin chauffage prolongé au rouge dans le vide.

et à voir si les images fournies par les miroirs cylindriques ainsi obtenus ne sont pas trop déformées.

Ces tubes mesurent 140 à 160 m/m de longueur, 8 m/m de diamètre intérieur et 1 m/m à 1 m/m 5 de paroi.

Dans une première série d'expériences (1914) les tubes étaient en verre blanc français de 120 m/m, 2 m/m, 1 m/m. Des tubes en même verre ayant les dimensions 160 m/m, 8 m/m, 2 m/m, n'ont pas résisté à la pression de 35 atmosphères et ont éclaté en se pulvérisant comme des larmes bataviques, ce qui m'a conduit à penser à la trempe du verre et à faire recuire les tubes avant de les mettre en place.

J'ai pu observer, lors de trois explosions au moment desquelles je me trouvais à côté de l'étuve, que l'éther mélangé à l'air s'enflamme spontanément à 175°, 180°, 182°. La flamme de combustion est pâle et de couleur bleuâtre. Ces observations accidentelles viennent à l'appui des recherches de M. Alilaire (31) sur l'inflammation spontanée des mélanges air-éther.

Cet auteur avait trouvé que de tels mélanges s'enflamment spontanément vers 190°, et il laissait prévoir que dans d'autres conditions expérimentales, les températures d'inflammation pourraient être plus basses.

Je n'ai jamais fait de constatations analogues sur l'inflammation spontanée des mélanges air-acétates de méthyle ou d'éthyle, bien qu'ayant observé à 200° et 230° l'explosion de tubes contenant ces liquides.

Les tubes laboratoires T effilés en c, mais avec une grande épaisseur de parois, sont effilés une deuxième fois à quelques centimètres de l'étranglement. On recouvre de glu marine la partie g légèrement chauffée. On chauffe l'extrémité ouverte du tube t et on y introduit la partie effilée de T. La glu adhère ainsi fortement aux deux pièces. La seule précaution à prendre est de ne pas chauffer avec excès pour que les fumées de glu ne se dégagent pas dans l'appareil.

Une fois tous les tubes ainsi fixés, on ouvre les tubes l ; on y verse du mercure pour recouvrir la glu et on les referme au chalumeau. Après remplissage on détache, les morceaux de tube en chauffant un peu la glu et on les nettoie à l'acétate de méthyle et à l'éther.

III. Le dispositif qui remplace le robinet comprend un tube en U, à branches de 90 centimètres, et un tube ξ soudé sur la courbure. Ce tube communique avec un réservoir à mercure R sur lequel on peut comprimer de l'air avec une pompe P.

M. F.-B. Young employait pour faire varier le niveau du mercure un réservoir mobile. La branche de l'U placée du côté de la pompe est plus large que l'autre et se prolonge par un réservoir terminé par une pointe effilée fermée. Ceci sert à prévenir les chocs brusques et à recueillir le mercure qui peut être projeté au moment de la manœuvre.

IV. Les condenseurs sont des éprouvettes destinées à arrêter les vapeurs organiques avant la pompe de Gaede. L'un d'eux muni d'un rodage protégé par du mercure sert à récupérer les vapeurs condensées à la fin des opérations. L'appareil à remplissage et la pompe de Gaede portent chacun un tube de Crookes. Ces tubes servent à l'appréciation et à la surveillance du vide dans les deux parties de l'appareil.

Pour chauffer l'ensemble des canalisations, il est commode d'employer des radiateurs constitués par des cartons d'amiante sur lesquels sont fixés des fils de ferro-nickel portés au rouge par le courant électrique.

Ces radiateurs sont placés derrière les appareils et sur des volets pouvant se rabattre devant eux. On obtient ainsi un chauffage intense, réglable et très régulier.

Le groupe II, constitué par les tubes à remplir, ne peut être chauffé de cette façon à cause des joints à la glu. On chauffe fortement chaque tube T au moyen d'un bec Bunsen en protégeant la glu du rayonnement par un carton d'amiante épais.

Signalons enfin la nécessité, pour éviter les ruptures dues aux contractions du verre, de ne fixer complètement aucune des parties de l'appareil et de placer sur les parties rigides des serpentins S en tubes de verre.

Marche d'un remplissage. — On dessèche soigneusement tout l'appareil et élimine le plus complètement possible l'air occlus dans le verre. On chauffe fortement l'ensemble des tubes et éprouvettes et on fait le vide en faisant rentrer de temps à autre de l'air sec par le robinet *r*, puis on isole ce robinet de l'appareil par un coup de chalumeau. On fait un vide prolongé en chauffant fortement le charbon de bois. Au moment où la fluorescence verte des tubes à décharge est atteinte, on isole la pompe et les condenseurs du reste de l'appareil. Le mercure est monté dans les tubes *b*, *B*₁ et dans les cloches. On augmente la pression dans le réservoir R de façon à faire monter le mercure à 45 centimètres au-dessus de la courbure, dans chaque branche de l'appareil III. On met le tube à charbon D dans l'air liquide pendant au moins une

heure, puis on le sépare de l'appareil par un coup de chalumeau sur la partie étranglée.

On porte l'ensemble de l'appareil à une température un peu supérieure à celle de l'ébullition du liquide utilisé. On plonge l'éprouvette E_1 dans l'air liquide.

On introduit dans la cuve V, sous la partie élargie de B_1 , la pointe effilée et très mince du ballon scellé contenant le liquide, distillé une dernière fois une heure avant. On écrase cette pointe contre le fond de la cuve. Le liquide monte dans le mercure ; les premières portions se vaporisent dans l'appareil, puis les vapeurs se condensent dans l'éprouvette E_1 .

La dénivellation du mercure qui s'accuse dans les deux branches de la partie III est due à l'air dissous, libéré dans l'appareil. Elle est de quelques centimètres (4 à 5 pour l'éther, 3 à 4 pour les acétates).

On place chaque condenseur dans un mélange réfrigérant, puis on établit la communication avec la pompe en ouvrant légèrement le robinet r_1 (app. III). A ce moment il peut y avoir projections violentes de mercure et par suite rupture des tubes si la manœuvre n'est pas menée délicatement.

On rince tout l'appareil avec la vapeur en faisant le vide au-dessus du liquide. On opère enfin les congélations fractionnées et dégels dans le vide.

On laisse dégeler lentement le liquide solidifié en E_1 et on pompe les gaz qui se dégagent et la première portion des vapeurs. Puis on plonge E_2 dans l'air liquide ; les vapeurs viennent s'y condenser. On opère ensuite en sens inverse, de E_2 vers E_1 et on répète ces opérations jusqu'à ce qu'on n'aperçoive plus de bulles au dégel. On peut accélérer les distillations en plongeant l'éprouvette contenant le liquide congelé dans un vase d'alcool méthylique pur, ce qui présente encore l'avantage d'éviter la congélation de l'humidité de la salle sur les tubes, qui les rend opaques et gêne l'observation de leur contenu.

J'ai remarqué que les acétates dissolvent moins bien les gaz que l'éther. Pour ce dernier liquide, 6 à 7 dégels sont nécessaires pour extraire tout l'air dissous ; pour l'acétate d'isobutyle ce résultat est atteint dès le 4^e dégel.

On fait jouer le système III de façon à isoler la pompe et les condenseurs, et on procède au remplissage de chaque tube. Pour cela, on plonge l'éprouvette contenant le liquide purifié dans de l'alcool méthylique (si on opère avec l'éther) ou dans de l'eau tiède ou chaude (si on opère avec les acétates). On

plonge un tube laboratoire dans l'air liquide. La vapeur s'y condense et s'y congèle. Dès que la quantité voulue de liquide congelé est atteinte, on scelle le tube au chalumeau. Pour évaluer approximativement le remplissage avant de sceller le tube, il faut tenir compte de la contraction subie à la solidification par les différents liquides. Elle est de $1/3$ en volume pour l'éther, et de $1/5$ environ pour les éthers acétiques employés. Une fois tous les tubes remplis, on congèle le liquide dans une des éprouvettes E_1 ou E_2 , et on la scelle au chalumeau. Sur cet échantillon sont faites ultérieurement les mesures de constantes physiques. On amène dans un des condenseurs toutes les vapeurs résiduelles et on sépare celui-ci de l'appareil.

Mesures des remplissages. — On a l'habitude d'appeler « remplissage » d'un tube de Natterer le rapport D du volume du liquide au volume de la vapeur, ces volumes étant mesurés à 18° C. La détermination de ce rapport se fait facilement par pesées. (Voir figure 4.)

On détermine :

- 1° Le poids a des tubes A, B avant remplissage ;
- 2° Le poids b des tubes A, B après remplissage ;
- 3° Le poids c du tube A rempli, dans l'air à 18° ;
- 4° Le poids d du tube A rempli, dans l'eau pure à 18° ;
- 5° Le poids spécifique V du verre du tube (mesuré sur le morceau restant B).

Les tables de constantes donnent les poids spécifiques e de l'eau à 18° et l du liquide à cette température (ce dernier peut être mesuré sur le liquide).

On a alors :

$$D = \frac{\frac{b - a}{l}}{\frac{c - d}{e} - \frac{c - (b - a)}{V} - \frac{b - a}{l}}$$

Dans le cas où les tubes-laboratoires sont soudés à l'appareil de remplissage, la mesure de D se fait en ouvrant le tube, à la fin des expériences. On détermine :

- 1° Le poids c du tube plein, dans l'air ;
- 2° Le poids d du tube plein, dans l'eau à 18° ;
- 3° Le poids f du tube vide.

Le calcul de D est facile.

Préparation des liquides. — Pour préparer l'éther et les quatre acétates employés, je suis parti d'éther pur rectifié sur le sodium, de la maison Kahlbaum et d'acétates purs de la maison Poulenc.

1^o *Ether.* — Après un séjour de deux mois sur du sodium en fils fréquemment renouvelés, l'éther est distillé sur du sodium : les vapeurs passent sur du sodium et le distillat est conservé sur des fils de sodium.

2^o *Acétates.* — Les impuretés contenues dans ces liquides après quelques distillations fractionnées sont des traces d'alcool, d'acide, d'éthers homologues et d'humidité. On enlève l'acide en agitant longuement l'acétate avec du carbonate de potasse pur anhydre, puis on filtre. On absorbe l'alcool et l'eau avec de l'anhydride phosphorique.

On achève la déshydratation en laissant séjourner l'acétate sur du sulfate de cuivre anhydre, en répétant cette opération jusqu'à ce que le sulfate y reste parfaitement blanc. On sépare enfin les éthers homologues par une série de distillations fractionnées en recueillant les portions de liquide dont le point d'ébullition reste constant à 0°025 près. Pour les acétates de méthyle et d'éthyle, 8 à 10 distillations fractionnées suffisent ; pour les autres acétates, une vingtaine sont nécessaires.

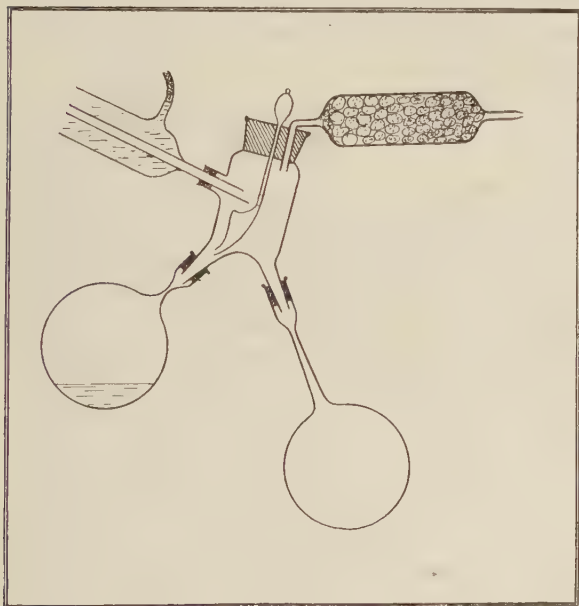


Figure 6

lavés à l'alcool chaud, à l'éther, et desséchés dans le vide.

Pour toutes ces opérations l'appareil à distiller communique avec l'atmosphère par l'intermédiaire d'une longue colonne de P^2O^5 ou de sodium en fils (fig. 6). Le ballon qui reçoit le produit distillé et dont le col est effilé, est scellé sur place à la fin de la distillation, le liquide étant congelé dans l'air liquide. Les bouchons de liège de l'appareil ont été

Les poids spécifiques suivants ont été déterminés au moyen d'un pycnomètre (à zéro centigrade) :

Ether éthylique.....	0,73571
Acétate Méthyle.....	0,94102
Acétate Ethyle.....	0,92434
Acétate Butyle.....	0,90081
Acétate Isobutyle.....	0,89209

Les indices de réfraction ont été mesurés avec le réfractomètre de Pulfrich. Voici leurs valeurs :

LIQUIDES	TEMPÉRA- TURES	INDICES	RADIA- TIONS
Ether.....	20 °	1,35375	D
Acétate méthyle.....	15 °	1,36314	D
Acétate éthyle.....	16 °	1,37415	D
Acétate butyle.....	16 °	1,39581	D

Les points d'ébullition ci-dessous ont été déterminés avec l'ébullioscope de Beckmann (thermomètre au 1/10 de degré comparé à un thermomètre étalon du Laboratoire des Recherches Physiques) :

LIQUIDES	PRESSIONS	POINT d'Ébullition
Ether.....	752 m/m	34 ° 22
Acétate méthyle.....	760 m/m	57 ° 20
Acétate éthyle.....	760 m/m	77 ° 17
Acétate butyle.....	760 m/m	124 ° 90
Acétate isobutyle.....	760 —	116 ° 50

CHAPITRE III

MESURE DES TEMPÉRATURES

Les températures sont mesurées au moyen de thermomètres à mercure et de couples thermoélectriques.

Les thermomètres employés jusqu'à 250° sont des thermomètres à mercure de Baudin, à divisions rectifiées, gradués en dixièmes de degré, sur un intervalle de 50° . Les points de contrôle (0° , 100°) sont marqués sur tous ces thermomètres. Les visées faites au moyen d'une lunette permettent d'apprécier le centième de degré.

Avant de commencer les expériences les thermomètres ont été portés et maintenus pendant plusieurs heures à leur température maxima. Après une série de trois ou quatre mesures, le zéro a été vérifié en amenant en moins de deux minutes le thermomètre de la température de l'étuve à celle de la glace fondante.

Pour éviter l'emploi d'une formule de correction pour la colonne émergente, j'ai porté la partie extérieure de la tige du thermomètre à une température très voisine de celle de l'intérieur de l'étuve au moyen d'un petit radiateur électrique. Dans ces conditions la correction a une valeur inférieure aux erreurs des mesures.

Les lectures thermométriques ont été faites autant que possible dans la position horizontale des thermomètres.

Pour les températures au-dessus de 250° , on employait des couples thermoélectriques cuivre-constantan, étalonnés au moyen des points d'ébullition de liquides purs et des points de fusion de métaux purs. Ces couples sont reliés à un galvanomètre très sensible. Une variation de température de un degré se traduit par une déviation de 42 m/m pour le spot du galvanomètre, sur une échelle placée à deux mètres.

Comparaison des thermomètres à mercure et vérification du point 100. — Etalonnage des couples. — Ces opérations se faisaient dans une enceinte à température constante constituée par une jaquette à vapeur d'un liquide bouillant sous des pressions variables.

Le dispositif comprend un ballon où le liquide est porté à l'ébullition sur de la porcelaine poreuse ; un tube large et long où sont placés les thermomètres, fermé au bas par un bouchon de caoutchouc recouvert de mercure ; un réfrigérant ascendant ; un récipient de 20 litres de capacité placé dans un bain d'eau courante à température constante, et enfin un manomètre à mercure. On fait le vide par un robinet à trois voies. Les visées du mercure se font avec une lunette. Les liquides employés sont de l'eau distillée et de la nitrobenzine soigneusement rectifiée.

CHAPITRE IV

DISPOSITIFS DE MESURES SPECTROPHOTOMÉTRIQUES

L'étude spectrophotométrique de l'opalescence critique se fait comme celle d'un milieu trouble quelconque. Un faisceau lumineux traverse le milieu opalescent ou est diffusé par lui ; on compare son intensité à celle d'un autre faisceau qui passe dans un système réducteur de l'éclairement.

Ribaud et Cabannes ont discuté dans leurs thèses (32) (33) la valeur des différentes méthodes de réduction d'un faisceau de lumière, en vue de comparaisons photométriques. Ils ont montré l'avantage que présente lorsqu'il s'agit de radiations que le spath n'absorbe pas, la méthode des nicols qui ne nécessite pas pour chaque mesure un réglage nouveau. Le faisceau de comparaison, défini géométriquement une fois pour toutes par des diaphragmes, traverse au cours de toutes les expériences les mêmes surfaces réfringentes, dans les mêmes conditions d'étendue. Les mesures faites sont, par suite, très comparables.

Dans les conditions de mes expériences, je ne pouvais utiliser la méthode de deux nicols, car le faisceau de comparaison contient un peu de lumière polarisée à son entrée dans le système réducteur. En outre, les facteurs de réduction que l'on obtient par le procédé des trois nicols peuvent atteindre des valeurs beaucoup plus grandes que celles que donnent deux nicols et l'éclat de la lumière parasite qui émerge du système de trois nicols à l'extinction est quatre fois plus faible que celui que laissent passer deux nicols croisés. Enfin on peut placer au préalable les plans de polarisation des nicols extrêmes dans une position telle que les conditions de polarisation des deux faisceaux à comparer soient sensiblement les mêmes.

Dans le dispositif expérimental que j'ai adopté j'ai fait traverser aux deux faisceaux les mêmes surfaces réfringentes (glaces de l'étuve, parois des tubes-laboratoires).

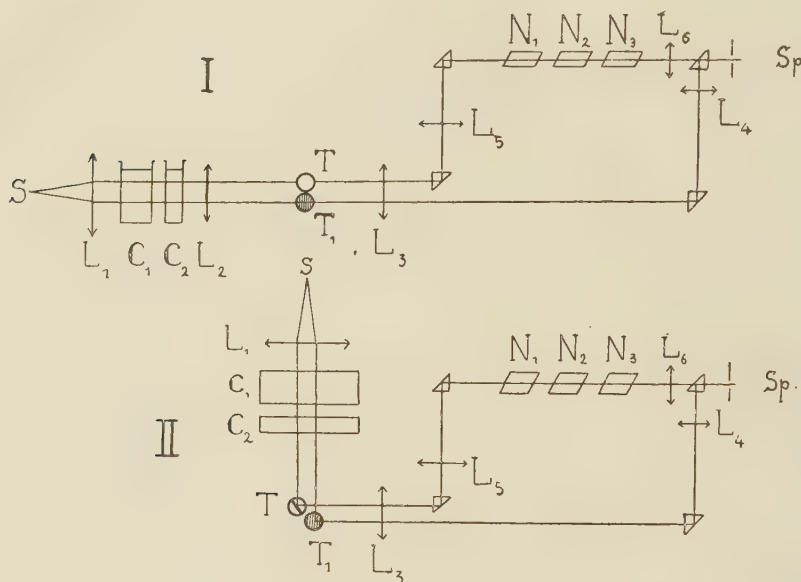


Figure 7

La lumière émise par la partie rectiligne horizontale de la source lumineuse S est rendue parallèle par une lentille L_1 . Le faisceau traverse une large cuve de verre à faces parallèles C_1 pleine d'eau (1), puis si besoin est, une ou deux cuves plus étroites C_2 contenant des solutions colorées. L'image de la source (15 m/m de longueur) est formée par les lentilles L_2 , moitié sur le tube-laboratoire T_1 et moitié sur un morceau de tube vide T provenant de la partie du tube T_1 , séparée au moment du remplissage. Remarquons qu'il faut faire tomber le faisceau lumineux à quelques centimètres des portions du tube qui ont été fondues au chalumeau, pour éviter des effets optiques dus au verre trempé et se trouver dans des conditions optiques comparables. Le tube-laboratoire peut être déplacé dans le sens vertical au moyen d'un pignon et

(1) Cette précaution est indispensable pour éviter un échauffement local du tube-laboratoire.

d'une crémaillère. On amène ainsi l'image de la source sur telle partie voulue du liquide ou de sa vapeur.

Le faisceau de lumière qui a traversé le tube-laboratoire est repris par le système de lentilles L_3 , par un prisme à réflexion totale, concentré par la lentille L_4 et projeté par un petit miroir sur la moitié supérieure de la fente d'un spectromètre de Hilger. Le faisceau qui traverse le tube vide est repris par les lentilles L_3 , rejeté de côté par un prisme et un miroir, rendu parallèle par une lentille L_5 , traverse les trois nicols N_1 , N_2 , N_3 , et est enfin concentré par les lentilles L_6 sur la moitié inférieure de la fente du spectromètre.

On obtient ainsi dans ce dernier deux spectres superposés. Si l'on opère en lumière incidente blanche, on isole une région de même couleur dans chacun de ces spectres au moyen d'une fente étroite placée dans l'oculaire, contre le réticule. Pour que la comparaison de l'éclat des deux plages obtenues soit facile, il est indispensable qu'elles aient même hauteur et que leur ligne de séparation soit la plus fine possible. Pour cela il est avantageux de remplacer le petit prisme à bords biseautés du spectromètre par un miroir à bords très nets, formé par une lame de verre argentée ou platinée et à cassure franche.

Les prismes, nicols, miroirs et lentilles et le spectromètre sont placés sur des supports à vis calantes et crémaillères qui permettent des réglages faciles et relativement rapides.

Dans le cas des observations en lumière diffusée normalement à l'incidence, on fait pivoter de 90° toute la partie optique placée avant l'étuve. Une partie du faisceau est alors diffusée à 90° par le brouillard opalescent et l'autre partie, tombant sur le tube vide, est renvoyée par un diffuseur plan introduit dans ce tube et fixé à 45° de la direction d'incidence. On forme sur la fente du spectromètre les images correspondantes.

Comme diffuseur, j'ai utilisé pour avoir plusieurs éléments de comparaison des lames planes de porcelaine mate, de craie à grain très fin, ou de verre recouvert d'un dépôt de magnésie.

J'ai essayé d'employer des baguettes de verre opalin. Celles-ci ne peuvent plus être utilisées aux environs immédiats du point critique parce qu'à ce moment la quantité de lumière diffusée par le brouillard opalescent est supérieure à celle diffusée par le verre opalin. Les baguettes de ce verre (8 m/m de diamètre) sont très commodes pour effectuer les réglages préliminaires, en les substituant au tube-laboratoire.

On évite toute lumière parasite en recouvrant les parties intérieures des appareils de noir de fumée et en faisant propager les faisceaux lumineux dans des tubes en papier noir mat. Pendant les mesures, pour éviter la fatigue de l'œil et sa diminution de sensibilité, il est bon d'éclairer les cercles gradués, thermomètres, cahier de notes etc... avec une lumière de faible intensité de la couleur complémentaire de celle que l'on observe dans le spectromètre. Il faut aussi rester dans l'obscurité, autant que possible, pendant toute la durée de l'expérience.

Sources de lumière. — Les sources de lumière employées sont :

1^o Un filament de lampe Nernst (1,5 ampère ; 110 volts) fonctionnant sur accumulateurs.

2^o Un arc à mercure (0,7 ampère ; 110 volts).

Avec la lampe Nernst, j'ai utilisé pour séparer des groupes de radiations un verre coloré pour le rouge, une cuve d'acide picrique pour le jaune et une cuve d'eau céleste pour le bleu. Sur les résultats obtenus dans ces conditions, je n'ai pas fait de comparaisons où intervient la longueur d'onde. Pour celles-ci j'ai utilisé l'arc à mercure avec les solutions classiques employées pour filtrer les raies du spectre visible.

L'éclat de la source employée n'a pas à être maintenu rigoureusement constant au cours d'une série de mesures, puisque la même source fournit le faisceau à étudier et le faisceau de comparaison. Cependant, un voltmètre de précision placé sur le circuit de la source fait connaître la tension aux bornes.

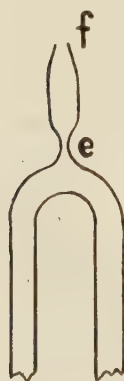


Figure 8

L'arc à mercure est d'un modèle très simple et facile à réaliser dans tous les laboratoires. Un tube de verre d'Iéna de 8 m/m de diamètre intérieur est recourbé en U étroit dont les branches ont 85 centimètres de longueur environ. On soude sur la courbure un raccord étiré en capillaire à parois épaisses *e* et effilé à l'extrémité *f* (fig. 8). On plonge les branches de l'U dans deux éprouvettes longues et étroites contenant du mercure. On fait le vide par la pointe *f*. Quand le mercure est arrivé en *e*, au-dessus de l'étranglement, on donne un coup de chalumeau sur le capillaire plein de mercure. Si on a soin de bien recuire la pointe fermée, il n'y a jamais de rupture ultérieure. Deux fils de ferro-

nickel amènent le courant dans les éprouvettes et un rhéostat permet le réglage.

On allume l'arc en baissant les cuvettes, le tube étant fixé. Un tel arc fonctionne parfaitement pendant plusieurs heures de suite. L'intensité du courant absorbé est de 0,7 ampère, et 2 ampères à l'allumage. L'arc, très lumineux est parfaitement stable quand l'intensité du courant atteint la valeur indiquée.

TROISIÈME PARTIE

Résultats expérimentaux

CHAPITRE PREMIER

VARIATION DE LA TEMPÉRATURE CRITIQUE

AVEC LE REMPLISSAGE DES TUBES

Avant d'entreprendre des recherches optiques sur l'opalescence, j'ai cherché à résoudre une question relative à la thermodynamique du point critique et qui avait fait jusqu'en 1913 l'objet de nombreuses controverses : l'étude de la variation des températures de disparition et de réapparition du ménisque avec le remplissage D des tubes. Cette question était importante à résoudre afin de pouvoir aborder l'étude de la variation de l'opalescence avec ce remplissage. Je ne m'étendrai pas ici sur les travaux antérieurs très contradictoires ayant trait à ce sujet et je ne donnerai qu'un résumé très succinct de mes résultats.

M. Mathias a montré (13) que le phénomène de Cagniard-Latour doit être une fonction continue du remplissage D . Cette fonction doit passer par un maximum lorsque D croît constamment entre les deux valeurs limites pour lesquelles le phénomène ne se produit plus.

Les expériences de de Heen (7) établissent une phase croissante de T_c avec D ; celles de Battelli (8) et de Zambiasi (6) une décroissance de T'_c quand D augmente ; celles enfin de Galitzine (9) semblent prouver que la température de disparition est indépendante du remplissage. Dans les séries de mesures publiées par ces auteurs, apparaissent d'ailleurs des divergences très marquées. Seuls les résultats publiés en 1913 par Centnerszwer (23) pour le chlorure de méthyle sont conformes à la théorie. Mes recherches ont porté sur l'éther et l'acétate d'éthyle.

Je ferai remarquer que les températures T_c et T'_c précédemment définies sont celles dont l'observation se fait le plus exactement, à condition bien entendu de faire varier très lentement la température. Certains auteurs prennent pour T_c la fin de la disparition de la couche de passage. Mais ce phénomène est compliqué par des effets de miroitement et par l'opalescence, et les erreurs de détermination peuvent atteindre le demi-degré. L'observation de la formation de la couche de passage à la place d'un ménisque nettement défini se fait à 0°05 près, de même que celle de la réapparition brusque du ménisque.

Pendant les mesures que j'ai faites, les tubes étaient renversés très fréquemment et la température croissait excessivement lentement (0°02 par minute). Les résultats numériques sont contenus dans les tableaux suivants et représentés graphiquement par les courbes de la figure 9.

TABLEAU I

Variation de T_c avec le remplissage des tubes (éther)

REMPLISSAGE D	MOYENNES des T_c observées	T_c calculées	T_c obs. — T_c calc.
0,35	192 ° 825	192 ° 845	— 0 ° 020
0,42	193 ° 063	193 ° 076	— 0 ° 013
0,46	193 ° 225	193 ° 164	+ 0 ° 061
0,53	193 ° 275	193 ° 241	+ 0 ° 034
0,54	193 ° 241	193 ° 244	— 0 ° 003
0,55	193 ° 237	193 ° 245	— 0 ° 008
0,66	193 ° 112	193 ° 124	— 0 ° 012
0,68	193 ° 083	193 ° 076	+ 0 ° 007

TABLEAU II

Variations de T'_c avec le remplissage des tubes (éther)

REMPLISSAGE D	MOYENNES des T'_c observées	T'_c calculées	T'_c obs. — T'_c calc.
0,35	192 ° 631	192 ° 645	— 0 ° 014
0,42	192 ° 942	192 ° 950	— 0 ° 008
0,46	193 ° 070	193 ° 060	+ 0 ° 010
0,53	193 ° 185	193 ° 178	+ 0 ° 007
0,54	193 ° 185	193 ° 180	+ 0 ° 005
0,55	193 ° 167	193 ° 183	— 0 ° 016
0,66	193 ° 053	193 ° 060	— 0 ° 007
0,68	193 ° 00	193 ° 015	— 0 ° 015

TABLEAU III

Variations de T_c avec le remplissage des tubes (éther)

REMPLISSAGE D	MOYENNES des T_c observées	T_c calculées	T_c obs. — T_c calc.
0,39	193 ° 24	193 ° 24	0 ° 000
0,42	193 ° 30	193 ° 30	0 ° 000
0,45	193 ° 34	193 ° 34	0 ° 000
0,56	193 ° 323	193 ° 33	— 0 ° 007
0,60	193 ° 273	193 ° 26	+ 0 ° 013
0,69	192 ° 985	193 ° 00	— 0 ° 015
0,71	192 ° 882	192 ° 92	— 0 ° 038

TABLEAU IV

Variations de T'_c avec le remplissage des tubes (éther)

REMPLISSAGE D	MOYENNES des T'_c observées	T'_c calculées	T'_c obs. — T'_c calc.
0,39	193 ° 077	193 ° 112	— 0 ° 035
0,42	193 ° 186	193 ° 195	— 0 ° 009
0,45	193 ° 243	193 ° 252	— 0 ° 009
0,56	193 ° 300	193 ° 268	+ 0 ° 032
0,60	193 ° 240	193 ° 190	+ 0 ° 050
0,69	192 ° 843	192 ° 887	+ 0 ° 044
0,71	192 ° 840	192 ° 792	+ 0 ° 048

Pour l'éther la variation de T_c avec D peut être représentée par les formules :

$$(1) \quad T_c = 190^{\circ}22 + 11 D - 10 D^2$$

avec le maximum $193^{\circ}25$ pour $D = 0.55$

$$(2) \quad T_c = 190^{\circ}86 + 10 D - 10 D^2$$

maximum $193^{\circ}26$ pour $D = 0.50$

De même, pour la réapparition, on a les relations :

$$(3) \quad T'_c = 189^{\circ}27 + 14 D - 12,5 D^2$$

maximum $193^{\circ}19$ pour $D = 0.56$

$$(4) \quad T'_c = 190^{\circ}04 + 12.75 D - 12,5 D^2$$

maximum $193^{\circ}29$ pour $D = 0.51$

Les relations (2) et (4) ont été établies en utilisant des tubes larges (8 m/m intérieur), les relations (1) et (3), des tubes étroits (2 m/m).

Pour cinq tubes à acétate d'éthyle dont les remplissages varient de 0,36 à 0,69, on a les résultats ci-dessous :

TABLEAU V

REMPLEISSAGE D	MOYENNES des T _c observées	T _c observées	T _c obs — T _c calc.
0,36	249 ° 594	249 ° 61	— 0 ° 006
0,42	249 ° 833	249 ° 84	— 0 ° 007
0,50	249 ° 955	249 ° 95	+ 0 ° 005
0,62	249 ° 786	249 ° 78	+ 0 ° 006
0,69	249 ° 277	249 ° 27	+ 0 ° 007

Les résultats numériques obtenus satisfont à la relation

$$T_c = 245^{\circ}69 + 17 D - 17 D^2$$

qui donne la valeur maximum de $T_c = 249^{\circ}94$ pour $D = 0.50$.

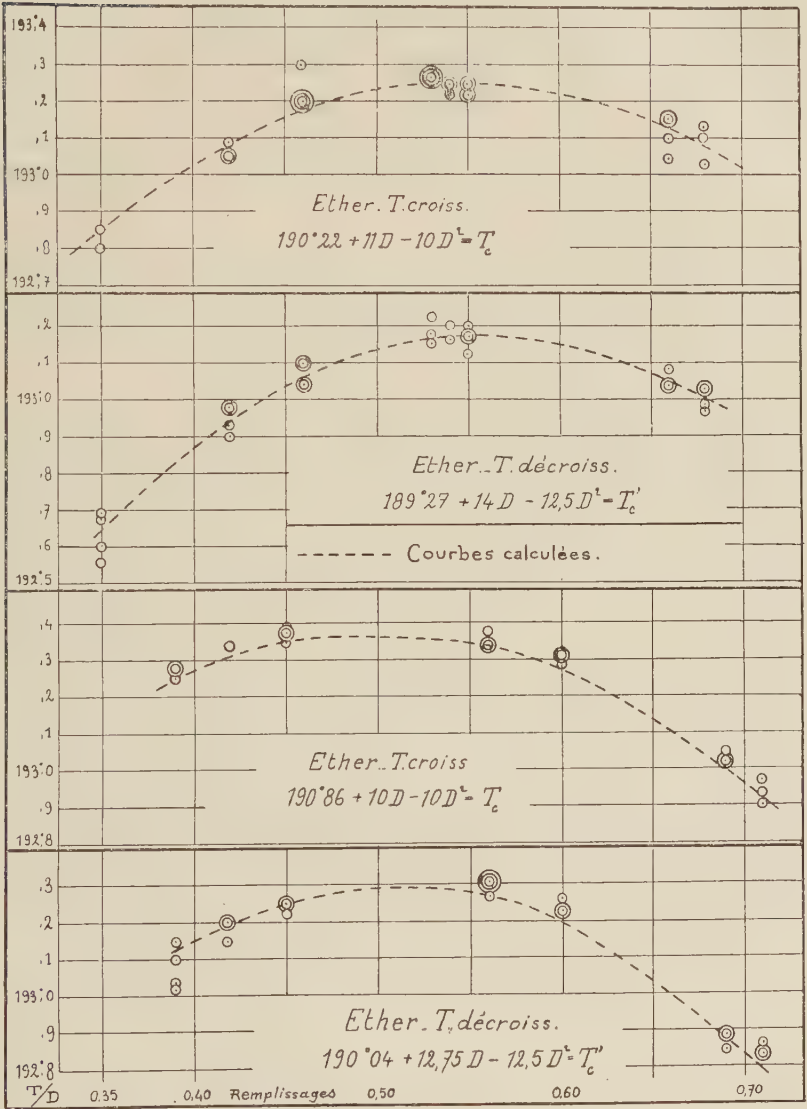


Figure 9

CHAPITRE II

COMPARAISON DE L'OPALESCENCE CRITIQUE

A DES SOLUTIONS OPALESCENTES

J'ai fait une série de mesures préalables en lumière diffusée à 90° par comparaison de l'opalescence critique avec une échelle de teintes constituée par une série de tubes contenant des solutions opalescentes. L'échelle est placée à côté de l'étuve et on vise en même temps avec une lunette et un jeu de glaces, le tube-laboratoire et un des tubes de l'échelle de comparaison.

J'ai essayé différentes solutions opalescentes. Les solutions d'absinthe dans l'eau (en proportions variant de 6 à 50 % d'absinthe) donnent des teintes trop verdâtres, s'écartant de celles du brouillard critique. Les solutions alcooliques de savon dont la couleur bleuâtre convient parfaitement pour le début et la fin du phénomène ne peuvent être utilisées au voisinage immédiat du point critique. Les précipités de soufre (hyposulfite et acide) sont peu stables et difficiles à doser.

Les deux corps qui m'ont permis de construire quelques courbes d'opalescence sont l'essence de citron et le lait.

I. *Expériences avec l'essence de citron*

Pour constituer une bonne échelle de comparaison, on forme d'abord une solution A :

A \ Essence de citron, 10 cent.
 (Alcool rectifié, 50 cent.

puis une solution type :

B { Solution A, 15 cent.
Eau distillée, 100 cent.

L'échelle de comparaison que j'ai utilisée comprend neuf tubes dont les concentrations en solution B sont 100, 50, 25, 12,5, 6, 3, 1,5, 0,7, 0.

II. Expériences avec les solutions de lait

Les solutions de lait dans l'eau conviennent parfaitement pour la comparaison de l'opalescence critique. Ces solutions peuvent se conserver pendant plusieurs jours si on a soin d'employer du lait stérilisé, de l'eau bouillie, et de sceller les tubes les contenant.

Une échelle convenable comprend 9 tubes dont les teneurs en lait pur sont 10, 9, 8, 6, 4, 2, 0,5 et 0,1 pour cent.

Quelques résultats obtenus par cette méthode très sommaire d'observation sont groupés dans les graphiques suivants :

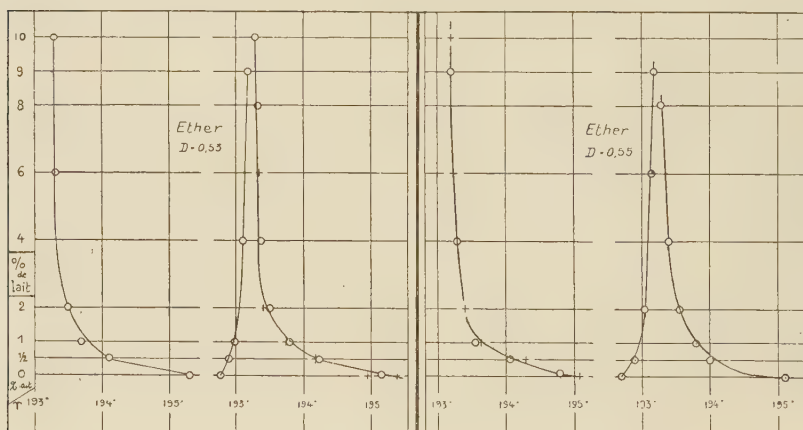


Figure 10

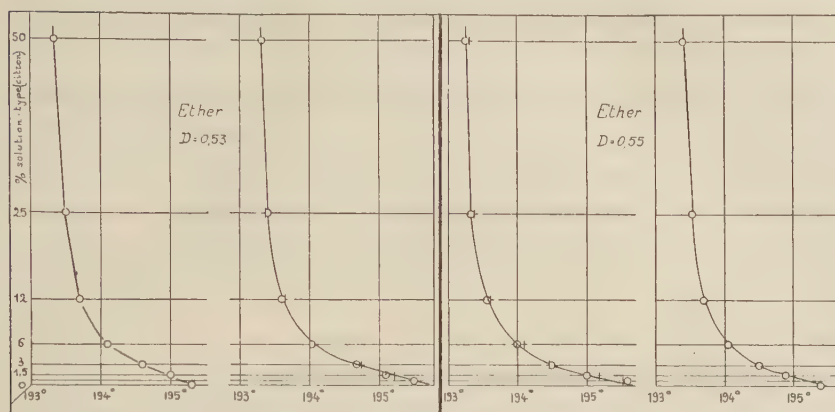


Figure 11

Le véritable intérêt de ces mesures préliminaires réside plutôt dans la détermination du domaine de l'opalescence, c'est-à-dire des températures de début et de fin du phénomène.

On peut grouper les éléments de cette détermination dans la série des tableaux suivants :

Détermination de la température T de début de l'opalescence, au *réchauffement*, dans le liquide.

D	T_c	T	$T - T_c$	SOLUTION de Citron
0,53	193 ° 27	192 ° 80	0 ° 47	0,7 %
0,55	193 ° 25	192 ° 70	0 ° 55	0
				SOLUTION de Lait
0,53	193 ° 25	192 ° 75	0 ° 50	0
0,55	193 ° 22	192 ° 70	0 ° 52	0

Détermination de la température T de fin de l'opalescence, au *réchauffement*, dans la vapeur.

D	T	T_c	$T - T_c$	SOLUTION de Citron
0,53	195 ° 30	193 ° 27	2 ° 03	0
0,55	195 ° 40	193 ° 25	2 ° 15	0
				SOLUTION de Lait
0,53	195 ° 30	193 ° 25	2 ° 05	0
0,55	195 ° 10	193 ° 32	1 ° 88	0

On voit que l'opalescence commence dans le liquide à 0°5 environ de T_c pour finir dans la vapeur à 2° au-dessus de la température de disparition du ménisque.

Détermination de la température T de début de l'opalescence au *refroidissement*.

D	T	T_c	$T_c - T$	SOLUTION de Citron
0,53	195 ° 50	193 ° 20	2 ° 30	0,7
0,53	195 ° 25	193 ° 22	2 ° 03	0,5
0,55	195 ° 60	193 ° 20	2 ° 40	0,7
0,55	195 ° 55	193 ° 17	2 ° 38	0,7
				SOLUTION de Lait
0,53	195 ° 15	193 ° 20	1 ° 95	0,1
0,53	195 ° 35	193 ° 22	2 ° 13	0
0,55	194 ° 80	193 ° 15	1 ° 65	0,1
0,55	195 ° 05	193 ° 13	1 ° 92	0

Détermination de la température T de fin de l'opalescence *au refroidissement*, dans le liquide.

D	T_c	T	$T - T_c$	SOLUTION de Citron
0,53	193 ° 20	192 ° 60	0 ° 60	0
0,55	193 ° 20	192 ° 55	0 ° 65	0
				SOLUTION de Lait
0,53	193 ° 20	192 ° 75	0 ° 45	0
0,55	193 ° 15	192 ° 60	0 ° 55	0
0,55	193 ° 13	192 ° 55	0 ° 58	0

A températures décroissantes, l'opalescence commence à 2°2 environ avant la réapparition du ménisque, pour finir à 0°50 environ après celle-ci. Les mesures spectrophotométriques montreront plus nettement que le domaine de l'opalescence est plus étendu à températures décroissantes qu'à températures croissantes.

CHAPITRE III

ÉTUDE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE

VARIATION DE L'OPALESCENCE AVEC LA TEMPÉRATURE

Deux méthodes peuvent être appliquées à l'étude expérimentale de la variation de l'opalescence critique avec la température, la longueur d'onde, et les autres facteurs dont elle dépend.

On peut songer à mesurer les quantités de lumière diffusée dans une direction perpendiculaire à la direction d'incidence. Si ces mesures pouvaient être effectuées sur un petit volume de fluide, cette « petitesse » ayant trait surtout à la dimension perpendiculaire au rayon incident, elles seraient correctes car toute la lumière diffusée par les amas moléculaires dans le volume envisagé sortirait intégralement du milieu, dans toutes les directions. Mais si certains des amas moléculaires diffusants se trouvent placés, par rapport à la direction de diffusion observée, en arrière d'une couche un peu épaisse de fluide où se produisent aussi des fluctuations qui le rendent par conséquent absorbant, une partie de la lumière diffusée dans les couches profondes sera absorbée pendant son passage dans les couches extérieures. Et cette absorption sera d'autant plus grande que l'opalescence sera plus intense.

Un liquide pur placé dans un tube de verre scellé présente, un peu au-dessus de sa température critique une teinte nettement bleue en lumière incidente blanche intense. L'opacité est très faible et au début, inappréciable. Toute la lumière diffusée dans une direction atteint donc l'œil de l'observateur placé dans cette direction.

Si la température décroît jusqu'à sa valeur critique l'opalescence croît, lentement d'abord, puis plus rapidement. A

partir d'une certaine température, l'absorption devient très grande pour les petites longueurs d'onde. La lumière d'opalescence ne s'enrichit donc plus en rayons bleus et violets. Au contraire, pour les rayons de grande longueur d'onde, l'absorption est faible et permet leur passage et leur émission latérale. La lumière opalescente observée, de bleue qu'elle était tout d'abord, devient peu à peu plus blanche, puis à partir d'une certaine température l'apparence blanche du tube ne semble plus changer avec le refroidissement.

Des mesures faites uniquement en lumière diffusée et qui porteraient sur la variation de l'opalescence avec la longueur d'onde seraient donc complètement erronées, tout au moins au voisinage immédiat du point critique. Une étude quelconque en lumière diffusée devrait être faite avec une radiation monochromatique de grande longueur d'onde, mais n'échapperait pas encore complètement à l'objection de l'absorption de la lumière diffusée, dès que la couche opalescente acquiert une certaine épaisseur.

Considérons maintenant ce qui se passe en lumière transmise.

Sur le tube laboratoire, on fait tomber un faisceau parallèle d'intensité I_0 . Dans la direction d'incidence émerge une quantité de lumière I .

On mesure le rapport $\frac{I}{I_0}$ et, si on adopte la terminologie employée par les auteurs qui ont étudié les mélanges binaires (Zernike, Fürth), l'extinction du milieu est la quantité $\left(1 - \frac{I}{I_0}\right)$ que nous désignons par e .

La lumière diffusée par le milieu est renvoyée dans toutes les directions. Une partie l'est donc dans la direction d'incidence et s'ajoute, à la sortie du tube, à la lumière transmise. Mais cette quantité de lumière diffusée est infiniment petite par rapport à celle de lumière transmise. Plus on s'approche du point critique, plus elle est encore affaiblie, parce qu'elle est absorbée en partie par la couche opalescente qu'elle traverse, et il n'y a pas lieu d'en tenir compte dans les mesures.

De ce que nous venons de dire il résulte que la meilleure méthode d'étude de l'opalescence critique consiste à suivre les variations de l'extinction d'un faisceau lumineux étroit traversant le brouillard critique. D'autre part, dans de telles mesures, étant donnée la forte variation de l'opalescence avec la longueur d'onde de la lumière incidente, les études comparatives où l'on prend comme variable la température,

le remplissage, etc., doivent toujours être faites avec une même longueur d'onde. Bien entendu, les lois établies pour une longueur d'onde doivent être vérifiées pour plusieurs autres.

Je séparerai toujours dans mon exposé les mesures d'extinction des mesures de diffusion. Ces dernières sont peu nombreuses et les seuls résultats que nous utiliserons sont ceux qui sont compris hors des limites entre lesquelles les objections précédentes sont valables.

Marche d'une expérience. — La plupart des résultats relatés dans ce travail ont été obtenus à températures décroissantes, cas pour lequel le phénomène de l'opalescence est le plus étendu, le plus intense et le plus régulier.

On porte le tube étudié à une température supérieure de plusieurs degrés à la température de réapparition du ménisque, et on maintient cette température bien constante pendant plusieurs heures, à 0°05 près. On fait ensuite décroître la température lentement et régulièrement. De bonnes conditions expérimentales sont réalisées quand la baisse de température ne devient pas inférieure à 0°1 en 10 ou 15 minutes. Il est commode, pour réduire la longueur de l'expérience, de faire varier la température par paliers et de faire les mesures pendant les périodes de constance.

Pour chaque mesure, on note la position du spot du galvanomètre des températures ou l'indication du thermomètre, puis la position du nicol mobile qui donne l'égalité des plages ; on répète cette observation une ou deux fois et on relit de nouveau l'indication de température. La moyenne des deux lectures de température (très peu différentes, d'ailleurs) ayant subi toutes corrections utiles, est prise pour température observée.

Etant donnée la longueur d'une expérience ainsi conduite, il est souvent plus commode, par exemple dans le cas où intervient la longueur d'onde, de scinder l'étude du phénomène critique en deux séries de mesures : les unes faites jusqu'à 0°2 de T_c , les autres aux environs immédiats de cette température.

La méthode de réduction par trois nicols donne, quand l'égalité des plages est obtenue :

$$\frac{I}{I_0} = \sin^4 \alpha$$

ou, pour l'extinction :

$$1 - \frac{I}{I_0} = 1 - \sin^4 \alpha$$

La lecture de l'angle α est faite 4 fois sur le cercle gradué ; les valeurs de $\sin^4 \alpha$ sont calculées en prenant pour α la moyenne d'une dizaine de lectures.

La détermination de l'angle α est moins précise quand on fait les observations dans la partie bleue du spectre, à cause de la faible intensité de ces radiations et de la moindre sensibilité de l'œil. On sait que cette dernière présente un maximum pour les longueurs d'onde comprises entre $0,5 \mu$ et $0,55 \mu$. Les mesures dans lesquelles n'intervient pas λ ont toujours été faites avec la radiation verte du mercure (546).

La première question intéressante à résoudre était de trouver une relation expérimentale entre l'opalescence et la température.

Rappelons que la déviation moyenne de la densité régie par les lois de l'équilibre statistique est proportionnelle à

$\sqrt{\frac{\partial p}{\partial d}}$ Si nous admettons l'hypothèse d'une condensation

autour de centres d'attraction qui attirent les particules de substance uniquement en fonction de la distance la quantité de matière condensée autour de ces centres est proportion-

nelle à $\frac{\partial p}{\partial d}$

Si Θ est la température critique et T la température d'observation, on a au voisinage du point critique :

$$\frac{\partial p}{\partial d} = A (T - \Theta)$$

Dans le cas de l'hypothèse de Smoluchowski-Einstein l'opalescence est donc inversement proportionnelle à $(T - \Theta)$. Dans le cas des anciennes théories, elle est proportionnelle à $(T - \Theta)^2$.

Dans les tableaux qui suivent, on trouvera les résultats numériques de l'étude de la variation de l'extinction avec la température. Ces tableaux ont été choisis parmi les plus complets que j'ai obtenus et représentent une petite fraction de ceux-ci.

Dans la première colonne sont données les températures observées T , toutes corrections faites. Dans la deuxième, les différences t entre la température de réapparition du ménisque T'_c et la température d'observation T . La température T'_c est la moyenne de plusieurs mesures faites dans des conditions identiques. Pour les éthers à point critique supérieur à 255° , les températures n'ont pas été déterminées en valeur absolue. Je n'ai repéré très soigneusement que les variations de la température au moyen des couples thermoélectriques.

La troisième colonne des tableaux contient les extinctions observées. On a vu comment est déterminée à chaque température la proportion de lumière transmise par le trouble critique. Rappelons que chacun des nombres donnés dans cette colonne est la moyenne d'une dizaine de lectures. Dans la quatrième colonne, je donne les valeurs des produits de l'extinction observée par la différence de température correspondante. Si on prend la moyenne des valeurs bien concordantes de ces produits, on peut former les différences $(O - C)$ entre les produits observés et les produits calculés. Ce sont les nombres de la cinquième colonne. Enfin, dans la dernière rangée, j'ai exprimé les différences $(O - C)$ en pour cent de O .

L'examen des tableaux de résultats numériques montre que les différences $(O - C)$ qui présentent pour quelques températures des valeurs un peu divergentes, n'offrent d'écarts systématiques avec leur valeur moyenne que dans la région des petites différences de températures. La courbe des extinctions observées prend, dans cette région, une pente moins rapide que l'hyperbole équilatère calculée.

On peut considérer que le produit $(e \times t)$ observé est sensiblement constant dans un domaine de température s'étendant de quelques dixièmes de degré après le début de l'opalescence, à $0^\circ 20$ environ de la réapparition du ménisque.

Si on essaye d'appliquer les résultats numériques trouvés pour l'extinction à une formule compatible avec les anciennes théories, on constate que les écarts $(O - C)$ sont beaucoup plus grands que ceux trouvés pour $e \times t = c^{te}$. La formule $e \times t^2 = C^{te}$ n'est pas applicable dans le domaine de températures envisagé.

Ces premiers résultats d'expériences permettent de faire un choix certain entre les deux théories. L'opalescence critique ne peut pas être due à des phénomènes de condensation de la substance autour de centres d'attraction. Elle est seulement

explicable par les raréfactions et condensations locales qui sont la conséquence des mouvements moléculaires.

Ayant obtenu ces résultats j'ai essayé de mettre en évidence plus nettement encore l'impossibilité de l'hypothèse des condensations autour de noyaux. S'il en était ainsi il devrait être difficile et même impossible de reproduire plusieurs fois de suite l'opalescence avec la même intensité, dans des conditions rigoureusement identiques. En effet, des poussières ou des impuretés, si petites soient-elles, ne seraient pas semblables d'une expérience à l'autre, ni en nature, ni en forme, ni en grandeur. Les condensations conséquentes ne seraient pas semblables ; les opalescences auraient des intensités différentes.

L'expérience m'a prouvé, de nombreuses fois, que dans les mêmes conditions de température et d'observation l'opalescence d'un même liquide dans un même tube garde la même intensité. Le phénomène d'opalescence se reproduit très régulièrement. Il est donc bien lié directement aux éléments constitutifs du liquide ou de sa vapeur.

Ether. $D = 0,45$. Radiation verte. (546)

Températures décroissantes (fig. 12)

T obs	$t =$ T — T' _c	Ext. obs.	Produits Ext. $\times$ t	Ext. calc.	O — C	$\frac{O - C}{O}$
196 ° 25	3 ° 00	0,030	900			
195 ° 95	2 ° 70	0,032	864			
195 ° 55	2 ° 30	0,045	1035	0,045	0,000	
195 ° 25	2 ° 00	0,050	1000	0,052	— 0,002	— 4 %
194 ° 80	1 ° 55	0,065	1007	0,067	— 0,002	— 3,1
194 ° 70	1 ° 45	0,070	1015	0,071	— 0,001	— 1
194 ° 45	1 ° 20	0,091	1092	0,086	+ 0,004	+ 4,5
194 ° 07	0 ° 82	0,130	1066	0,127	+ 0,003	+ 2,5
194 ° 03	0 ° 78	0,150	1170	0,133	+ 0,017	+ 11
193 ° 67	0 ° 42	0,260	1092	0,248	+ 0,012	+ 3
193 ° 61	0 ° 35	0,305	1068	0,289	+ 0,011	+ 3
193 ° 55	0 ° 30	0,345	1035	0,347	— 0,002	— 7
193 ° 50	0 ° 25	0,420	1050	0,416	+ 0,004	+ 1,5
193 ° 45	0 ° 20	0,500	1000	0,521	— 0,021	— 10
193 ° 40	0 ° 15	0,600	900			
193 ° 36	0 ° 11	0,710	770			
193 ° 34	0 ° 09	0,760	693			
193 ° 31	0 ° 06	0,820	492			

Ether. $D = 0,65$. Radiation verte (546)

Températures décroissantes (fig. 12)

T obs	t = T — T _c	Ext. obs.	Produits Ext. × t	Ext. calc.	O — C	$\frac{O - C}{O}$
196 ° 80	3 ° 50	0,000				
196 ° 30	3 ° 00	0,045	1350	0,043	+ 0,002	+ 5 %
195 ° 95	2 ° 65	0,050	1325	0,049	+ 0,001	+ 2
195 ° 50	2 ° 20	0,060	1320	0,059	+ 0,001	+ 1
195 ° 00	1 ° 70	0,080	1360	0,076	+ 0,004	+ 5
194 ° 60	1 ° 30	0,100	1300	0,100	0,000	
194 ° 30	1 ° 00	0,130	1300	0,130	0,000	
194 ° 20	0 ° 90	0,140	1260	0,145	— 0,005	— 3
194 ° 15	0 ° 85	0,150	1275	0,153	— 0,003	— 2
194 ° 00	0 ° 70	0,190	1330	0,186	+ 0,004	+ 2
193 ° 95	0 ° 65	0,210	1365	0,201	+ 0,009	+ 4,5
193 ° 80	0 ° 50	0,250	1250	0,261	— 0,011	— 4
193 ° 75	0 ° 45	0,270	1215	0,290	— 0,020	— 4,5
193 ° 65	0 ° 35	0,380	1330	0,373	+ 0,007	+ 2
193 ° 60	0 ° 30	0,440	1320	0,435	+ 0,005	+ 1
193 ° 55	0 ° 25	0,520	1300	0,522	— 0,002	— 0,5
193 ° 50	0 ° 20	0,660	1320	0,653	+ 0,007	+ 1
193 ° 45	0 ° 15	0,790	1185	0,871	— 0,081	— 10
193 ° 40	0 ° 10	0,890	890			
193 ° 38	0 ° 08	0,920	736			
193 ° 33	0 ° 03	0,940				

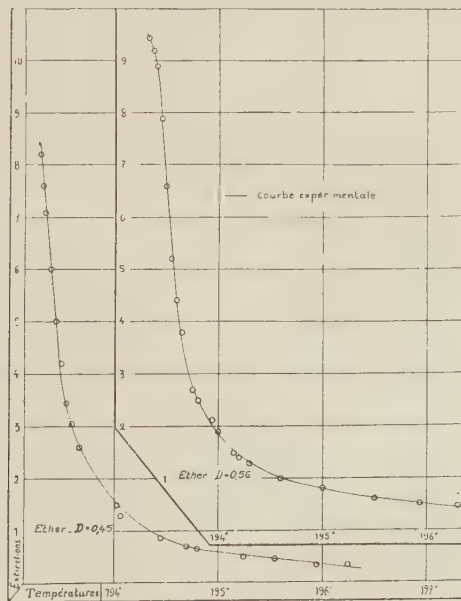


Figure 12

Acétate de Méthyle. $D = 0,51$. Radiation verte (546)
Températures décroissantes (Fig. 13)

T_{obs}	$t = T - T_c$	Ext. obs:	Produits Ext. $\times t$	Ext. calc.	$O - C$	$\frac{O - C}{O}$
237° 65	3° 80	0,030	1140	0,031	— 0,001	— 3 %
237° 52	3° 67	0,032	1174	0,032	0,000	
237° 35	3° 50	0,033	1159	0,033	0,000	
237° 13	3° 28	0,034	1155	0,035	— 0,001	— 3
236° 85	3° 00	0,041	1230	0,039	+ 0,002	+ 5
236° 85	3° 00	0,041	1230	0,039	+ 0,002	+ 5
236° 45	2° 60	0,045	1170	0,045	0,000	
236° 25	2° 40	0,050	1200	0,049	+ 0,001	+ 2
235° 97	2° 12	0,060	1272	0,055	+ 0,005	+ 8
235° 85	2° 00	0,061	1220	0,059	+ 0,002	+ 3
235° 45	1° 60	0,070	1120	0,073	— 0,003	— 4
235° 25	1° 40	0,085	1190	0,083	+ 0,002	+ 2
235° 07	1° 22	0,100	1220	0,096	+ 0,004	+ 4
234° 60	0° 75	0,150	1125	0,156	— 0,006	— 4
234° 45	0° 60	0,200	1200	0,195	+ 0,005	+ 2
234° 26	0° 41	0,303	1222	0,286	+ 0,017	+ 5
234° 10	0° 25	0,430	1075	0,470	— 0,040	— 9
234° 05	0° 15	0,550	1100	0,586	— 0,036	— 6
234° 00	0° 07	0,720				
233° 92	0° 05	0,850				

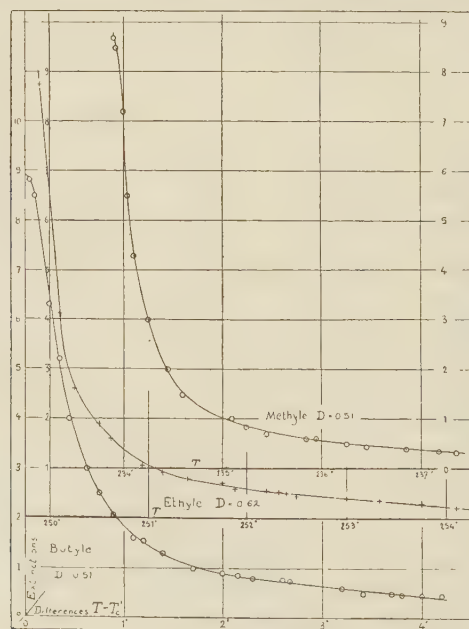


Figure 13

La détermination exacte des températures de début et de fin de l'opalescence est difficile en lumière transmise.

En lumière diffusée, l'apparence bleuâtre du tube décèle un peu plus tôt l'opalescence que la très faible absorption correspondante.

L'intensité relative de l'opalescence en lumière diffusée dépend d'ailleurs de l'indice de réfraction de l'espace qui entoure le milieu opalescent. J'ai essayé de déterminer avec plus de précision les températures de début et de fin d'opalescence en plaçant le tube-laboratoire dans un tube scellé plus large contenant un liquide d'indice voisin et de température critique plus élevée. Des observations faites ainsi ne m'ont donné aucun résultat intéressant. Le début de la coloration bleue est toujours aussi difficile à saisir.

On peut se faire une idée plus précise de la température à laquelle commence l'opalescence en faisant les tableaux des extinctions ou diffusions minima observées. On voit d'après ce tableau que la diffusion s'accuse à des températures un peu supérieures à celles pour lesquelles semble commencer l'absorption.

Liquide	T _c	T	t	Extinct. observ.	Diffus. observ.
Ether.....	139 ° 25	196 ° 25	3 ° 00	0,000	
Ether.....	193 ° 25	196 ° 35	3 ° 10		0,020
Acétate de	233 ° 85	237 ° 65	3 ° 80	0,030	
méthyle..	233 ° 80	237 ° 90	4 ° 10		0,022
Acé t a t e	250 ° 10	254 ° 10	4 ° 00	0,024	
d'éthyle..	250 ° 00	254 ° 30	4 ° 30		0,032
Acétate de			4 ° 80	0,032	
butyle...			5 ° 10		0,037

Mesures de diffusion. — Dans les tableaux suivants on trouvera les résultats d'expériences faites en lumière diffusée à 90° par comparaison avec celle diffusée par un plan de craie ou de porcelaine.

On peut remarquer que, jusque vers 0°40 environ de T_c, l'accord entre les résultats d'expérience et les nombres calculés est assez satisfaisant. Les écarts 0 — C commencent à prendre systématiquement des valeurs plus importantes lorsqu'on arrive à 0°40 (en moyenne) de la température critique.

A ce moment, la quantité de lumière diffusée est assez grande et les mesures sont donc plus faciles qu'aux températures éloignées de T'_c . Les écarts systématiques observés ont une signification bien nette ; c'est que la lumière diffusée au voisinage du maximum d'intensité du phénomène n'est plus comparable à celle diffusée au début. Ceci confirme bien l'objection faite à l'emploi de la lumière diffusée dans les mesures photométriques, tout au moins à partir d'une certaine température.

Il n'en reste pas moins acquis, cependant, qu'entre $T'_c + 0^{\circ}50$ et le début de l'opalescence, la loi de variation de la quantité de lumière diffusée avec la température suit la loi de variation de la lumière absorbée, que nous avons établie précédemment.

Ether. $D = 0,56$. Radiation verte (546) Températures décroissantes

Diffuseur : Plaque de craie (Fig. 14)

T obs.	t = $T - T'_c$	Diffusion obs.	Produits Diff. $\times$ t	Diffus. Calc.	O — C	$\frac{O - C}{O}$
196 ° 28	3 ° 00	0,015	450	0,017	— 0,002	— 13 %
195 ° 88	2 ° 60	0,019	494	0,020	— 0,001	— 5
195 ° 58	2 ° 30	0,022	506	0,022	0,000	
195 ° 28	2 ° 00	0,027	540	0,026	+ 0,001	+ 4
195 ° 13	1 ° 85	0,030	555	0,027	+ 0,003	+ 10
195 ° 08	1 ° 80	0,031	558	0,027	+ 0,004	+ 13
194 ° 88	1 ° 60	0,033	528	0,032	+ 0,001	+ 3
194 ° 68	1 ° 40	0,035	490	0,030	+ 0,005	+ 14
194 ° 43	1 ° 15	0,049	563	0,045	+ 0,004	+ 8
194 ° 33	1 ° 05	0,051	536	0,049	+ 0,002	+ 4
194 ° 08	0 ° 80	0,068	524	0,065	+ 0,003	+ 4,5
193 ° 93	0 ° 65	0,081	527	0,080	+ 0,001	+ 1
193 ° 78	0 ° 50	0,106	530	0,103	+ 0,003	+ 3
193 ° 73	0 ° 45	0,120	540	0,115	+ 0,005	+ 4
193 ° 63	0 ° 35	0,160	560	0,148	+ 0,012	+ 8
193 ° 52	0 ° 24	0,190	456	0,215	— 0,025	— 13
193 ° 43	0 ° 15	0,310	465	0,345	— 0,035	— 10
193 ° 38	0 ° 10	0,425	425	0,518	— 0,093	— 22
193 ° 33	0 ° 05	0,700				
193 ° 30	0 ° 02	0,870				

Acétate d'éthyle. $D = 0,50$. Radiation verte (546) Températures décroiss.
Diffuseur : Plaque de craie (Fig. 14)

T obs.	t = T — T _c	Diffusion obs.	Produits Diff. × t	Diffus. Calc.	O — C	$\frac{O - C}{O}$
254 ° 30	4 ° 30	0,032	1376	0,035	— 0,002	— 6
254 ° 10	4 ° 10	0,035	1435	0,036	— 0,001	— 3
253 ° 70	3 ° 70	0,041	1517	0,040	+ 0,001	+ 2,5
253 ° 40	3 ° 40	0,045	1530	0,044	+ 0,001	+ 2
253 ° 20	3 ° 20	0,049	1568	0,047	+ 0,002	+ 4
253 ° 00	3 ° 00	0,048	1440	0,050	— 0,002	— 4
252 ° 80	2 ° 80	0,052	1456	0,054	— 0,002	— 4
252 ° 50	2 ° 50	0,066	1650	0,060	+ 0,006	+ 9
252 ° 20	2 ° 20	0,067	1474	0,068	— 0,001	— 1
252 ° 05	2 ° 05	0,071	1455	0,073	— 0,002	— 3
251 ° 80	1 ° 80	0,076	1368	0,083	— 0,007	— 8
251 ° 70	1 ° 70	0,094	1598	0,089	+ 0,005	+ 5
251 ° 50	1 ° 50	0,110	1650	0,100	+ 0,010	+ 9
251 ° 30	1 ° 30	0,122	1586	0,115	+ 0,007	+ 5
251 ° 00	1 ° 00	0,150	1500	0,150	0,000	
250 ° 80	0 ° 80	0,165	1320	0,188	— 0,023	— 14
250 ° 65	0 ° 65	0,250	1625	0,230	+ 0,020	+ 8
250 ° 50	0 ° 50	0,310	1550	0,301	+ 0,009	+ 3
250 ° 45	0 ° 45	0,370	1665	0,334	+ 0,036	+ 10
250 ° 30	0 ° 30	0,450	1350	0,501	— 0,051	— 11
250 ° 20	0 ° 20	0,647	1294	0,751	— 0,104	— 16
250 ° 15	0 ° 15	0,800	1200			
250 ° 10	0 ° 10	0,930				

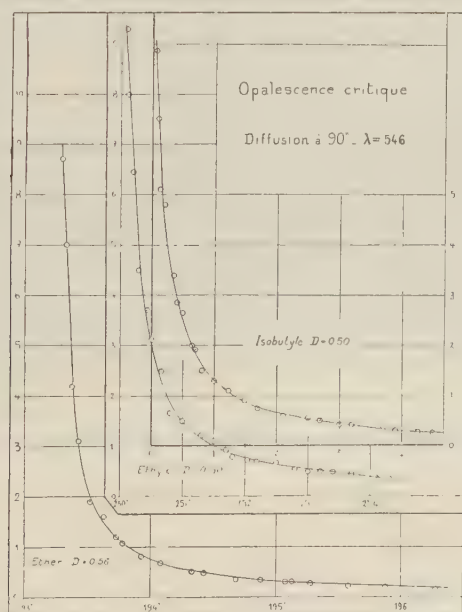


Figure 14

*Différence entre l'opalescence à températures croissantes
et à températures décroissantes*

Les mesures d'absorption et d'extinction faites à températures croissantes donnent pour la variation de l'opalescence avec la température, après la disparition du ménisque, des courbes analogues aux précédentes. La seule différence qui existe entre les deux ensembles de résultats porte sur la durée et l'intensité de l'opalescence. A températures décroissantes, le phénomène commence à une température plus élevée que celle à laquelle il disparaît à températures croissantes. Cette valeur plus grande du domaine de visibilité est évidemment liée à la plus grande intensité du phénomène dans l'un des cas.

J'ai déterminé pour un tube à éther et un tube à acétate d'éthyle les intensités maxima de l'opalescence, en lumière transmise, à températures croissantes, puis à températures décroissantes ; les variations thermiques se faisant à la même vitesse dans les deux sens.

J'ai ainsi constaté très nettement, en faisant varier la radiation incidente ou le faisceau de comparaison que l'opalescence est plus intense à températures décroissantes.

Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux suivants où je ne donne que l'extinction maximum observée.

I. — ETHER. $D = 0,45$

CONDITIONS D'OBSERVATION	TEMPÉRATURES croissantes	TEMPÉRATURES décroissantes	RAPPORT
Hg. (raie bleue).....	0,102	0,273	2,67
» (» jaune).....	0,163	0,102	2,84
Nernst (jaune).....	0,171	0,418	2,44
Hg (verte).....	0,197	0,503	2,55
Nernst (bleue).....	0,220	0,571	2,59
Nernst.....	0,251	0,782	3,11

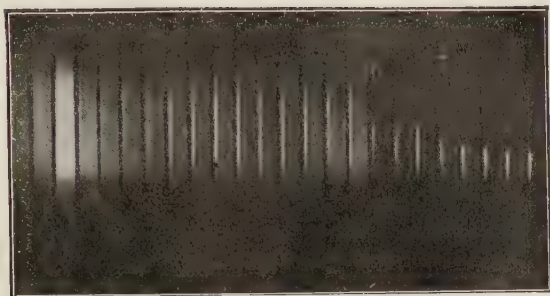


Figure 15



Figure 16

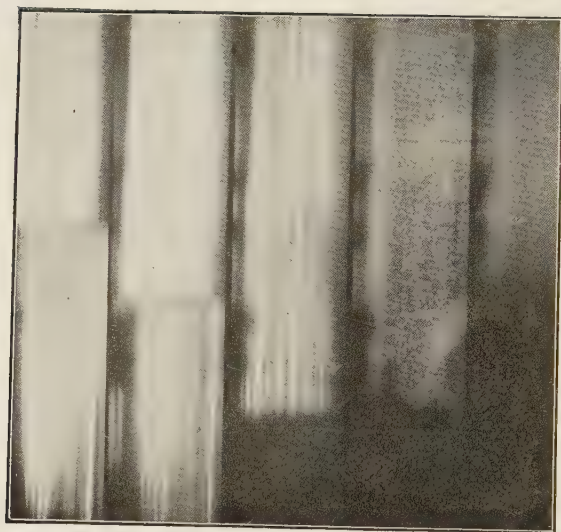


Figure 18

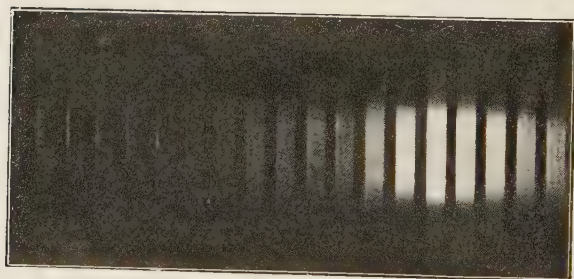


Figure 19

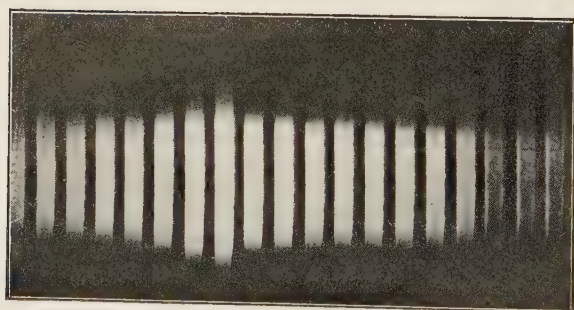


Figure 20

II. — ACÉTATE D'ÉTHYLE. $D = 0,50$

CONDITIONS D'OBSERVATION	TEMPÉRATURES croissantes	TEMPÉRATURES décroissantes	RAPPORT
Hg. (raie bleu).....	0,151	0,421	2,78
Nernst (jaune).....	0,149	0,473	3,17
Nernst (bleue).....	0,150	0,478	3,18
Hg. (bleue).....	0,153	0,480	3,13
Hg. (jaune).....	0,164	0,541	3,29
Nernst.....	0,222	0,693	3,12
Hg. (jaune).....	0,259	0,750	3,13
Nernst.....	0,320	0,862	2,69

La photographie permet de mettre nettement en évidence cette différence d'intensité du phénomène. On peut photographier le tube, éclairé à 90° , à diverses températures. La figure 15 est la reproduction d'un cliché ainsi obtenu. A droite on voit le liquide, et l'opalescence à températures croissantes, et à gauche l'opalescence à températures décroissantes. Les photographies sont prises au voisinage du maximum.

On peut encore projeter sur la fente d'un spectrographe l'image d'un filament Nernst vu à travers le tube-laboratoire. On voit sur la figure 16 ainsi obtenue qu'à températures croissantes (en bas), l'absorption est plus faible qu'à températures décroissantes (en haut).

*Comparaison des opalescences de la vapeur et du liquide
à une même température*

La photographie permet de faire très facilement cette comparaison. On peut photographier le tube en lumière transmise, dans la partie où se trouve le ménisque. La figure 17, sur laquelle on voit le liquide à la partie inférieure, montre la formation de l'opalescence dans le liquide et son extension dans tout le tube quand le ménisque disparaît. En lumière diffusée, les photographies sont encore plus intéressantes (figures 18 et 19). On voit nettement le liquide, dont le ménisque s'abaisse, devenir opalescent avant la vapeur, puis

l'opalescence gagner tout le tube quand le ménisque a disparu. Le maximum d'intensité du phénomène se produit un peu après la température de Cagniard-Latour T_c .

Tous les clichés ont été pris en renversant le tube et en laissant le liquide reprendre son équilibre avant la pose photographique.

CHAPITRE IV

VARIATION DE L'OPALESCENCE AVEC LA LONGUEUR D'ONDE

Dans les formules d'Einstein et Ornstein la variable importante qui intervient après la température est la longueur d'onde.

Ayant fait l'étude de l'opalescence en fonction de la longueur d'onde, et l'ayant poussée au voisinage immédiat du point critique, j'avais constaté une diminution de l'exposant de λ , qui prenait des valeurs voisines de 2 lorsque t tendait vers zéro. Des mesures nouvelles et plus serrées ont confirmé ces résultats. Je n'ai eu connaissance qu'en 1922, à la fin de mes expériences, du mémoire théorique de Zernike et Ornstein, où ces auteurs prévoient qu'au point critique l'opalescence doit dépendre de λ^{-2} .

Pour faire une telle étude, on peut rendre le faisceau incident monochromatique avant son entrée dans le tube-laboratoire ou séparer les radiations à leur sortie, dans le spectromètre. Les deux méthodes m'ont donné des résultats comparables. Toutefois, la seconde méthode est plus commode car elle dispense des écrans et des cuves de solutions colorées.

Les résultats sont d'autant mieux comparables que les deux faisceaux subissent les mêmes réflexions et les mêmes absorptions. C'est pour cela qu'il y a intérêt à faire passer le faisceau de comparaison dans un tube vide, dans l'étuve. Si on opère en lumière diffusée, outre les objections que nous avons passées en revue, existe encore celle entraînée par la différence de polarisation des deux faisceaux. M. K. Onnes a montré que de la lumière polarisée normalement à la fente du spectromètre est plus affaiblie que la lumière polarisée

parallèlement à cette fente. Quand on opère en lumière transmise, l'influence de la polarisation est moins importante.

L'étude de l'extinction a été faite pour les quatre longueurs d'onde des raies visibles du mercure : jaune, 578 ; verte, 546 ; bleu-verte, 492 ; bleue, 436. Les mesures sont assez délicates avec la raie 492, mais encore possibles.

Dans les quatre tableaux suivants, j'ai séparé les résultats obtenus entre le début de l'opalescence et $T'_c + 0^{\circ}25$ environ de ceux obtenus entre $T'_c + 0^{\circ}25$ et T'_c .

La vérification de la loi en λ^n peut être faite en formant directement les produits, ou plutôt des produits proportionnels. On constatera dans les deux premiers tableaux que ces produits sont sensiblement constants, pour une même température d'observation.

Une méthode plus commode, notamment dans le cas où l'exposant de λ varie, consiste à passer aux logarithmes. Si e et λ sont reliés par une loi de la forme :

$$e \lambda^n = C^{\text{te}}$$

On a :

$$\log e + n \log \lambda = C^{\text{te}}$$

Si donc on porte en abscisses $\log \lambda$, et en ordonnées, $\log e$, on constate que les points observés se placent sur des droites de coefficient angulaire n .

On voit, pour les deux premiers exemples choisis (éther et acétate d'éthyle) que la concordance des points est bonne et que le coefficient angulaire des droites est voisin de 4 ou égal à 4.

Si on considère les droites obtenues dans les deux autres cas, pour l'éther entre $T'_c + 1^{\circ}$ et $T'_c + 0^{\circ}02$, pour l'acétate de méthyle entre $T'_c + 1^{\circ}10$ et $T'_c + 0^{\circ}01$, on voit que le coefficient angulaire décroît nettement quand on se rapproche de T'_c .

Le passage de l'exposant 4 à un exposant plus faible commence à $0^{\circ}15$, en moyenne, avant l'apparition du ménisque.

On peut représenter de façon objective la double variation de l'opalescence avec la température et la longueur d'onde. On découpe des lames de verre suivant le profil $e \lambda^n = C^{\text{te}}$, et on place ces lames parallèlement entre elles à des distances proportionnelles aux températures.

Une surface plus simple encore pourrait être obtenue en portant sur les trois axes les logarithmes des trois quantités

e , t , λ . Les courbes $e t = C^{te}$ et $e \lambda^n = C^{te}$ se réduisant à des droites, la nappe d'hyperboloïde deviendrait un plan.

M. K. Onnes a donné comme valeur du rapport des intensités diffusées pour les raies D et F, assez loin du point critique, 2,00. Le rapport des quatrièmes puissances des longueurs d'onde est 2,13. L'écart entre ces deux valeurs peut être expliqué par l'épaisseur déjà grande de matière absorbante que doit traverser le faisceau diffusé car dans ces expériences le faisceau diffusé est observé dans la direction de l'axe du tube. M. K. Onnes avait bien remarqué que, à mesure qu'on se rapproche de la température critique, le rapport en question diminue nettement. Mes mesures précisent cette décroissance, par sa valeur et ses limites et lui donnent sa vraie signification.

Dans les mesures de diffusion on constate aussi une décroissance de n , mais on ne peut affirmer si cette variation est due à une modification de la substance même qui diffuse. Le phénomène de blanchissement est double : le milieu opalescent devient plus blanc, à mesure que t décroît, parce que l'exposant de λ diminue ; et il devient encore plus blanc à cause de l'absorption dont nous avons parlé précédemment.

Les mesures d'extinction très concluantes que je donne ici, montrant la diminution de n , prouvent que, à mesure que la température s'abaisse, les amas diffusants ne gardent plus des dimensions de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde, et la formule de lord Rayleigh ne peut plus s'appliquer rigoureusement.

L'évolution du brouillard critique opalescent avec la température est donc analogue à l'évolution avec le temps des troubles formés, par exemple, par précipitation du chlorure d'argent et étudiés par Boutaric.

Cet auteur a montré en effet qu'au début de la formation d'un précipité d'Ag. Cl, n a la valeur 4. Après une heure, il a la valeur 2. Cette différence des valeurs de n montre que les augmentations de diamètre des particules en suspension est assez faible. Dans le cas de l'opalescence critique d'un mélange les amas moléculaires, non visibles à l'ultramicroscope au début, prennent peu à peu des grandeurs accessibles à l'observation directe. M. K. Onnes a pu voir à l'ultramicroscope des particules séparées, diffusant de la lumière, dans le brouillard critique d'un mélange amyène-aniline.

L'étude à l'ultramicroscope du brouillard critique d'un liquide pur, qui présenterait des difficultés de réalisation assez grandes offrirait le grand intérêt de nous renseigner exactement sur l'évolution des particules de ce brouillard.

ETHER. — D = 0,56 T_c = 193°27

t	Ext. obs.	Ext. t	Log. Ext.	λ	Log. λ	$A\lambda^4$	A. Ext. λ^4
0 ° 27	0,503	1358	701	578	762	112	56336
	0,607	1639	783	546	737	89	54023
0 ° 30	0,430	1290	633	578	762	112	48160
	0,513	1539	710	546	737	89	45617
	0,860	2580	934	492	692	59	50740
0 ° 65	0,201	1306	303	578	762	112	22512
	0,290	1885	462	546	737	89	25810
	0,405	2632	607	492	692	59	23895
	0,690	4485	839	436	639	36	24840
1 ° 50	0,095	1425	978	578	762	112	10640
	0,110	1650	041	546	737	89	9780
	0,187	2805	272	492	692	59	11033
	0,320	4800	505	436	639	36	11520
2 ° 10	0,065	1365	813	578	762	112	7280
	0,075	1575	875	546	737	89	6675
	0,126	2646	100	492	692	59	7434
	0,195	4095	290	436	639	36	7020
3 ° 05	0,044	1352	643	578	762	112	4928
	0,050	1525	699	546	737	89	4450
	0,082	2500	914	492	692	59	4838
	0,140	4270	146	436	639	36	5040

ACÉTATE D'ÉTHYLE. $D=0,50$. $T'_c = 350^{\circ}00$

t	Ext. obs.	Ext. t.	Log. Ext.	λ	Log. λ	$A\lambda^4$	A. Ext. λ^4
0 ° 30	0,570	1710	756	578	762	112	68340
	0,790	2370	897	546	737	89	70310
0 ° 60	0,310	1860	491	578	762	112	34720
	0,407	2442	610	546	737	89	36223
	0,580	3480	763	492	692	59	34220
	0,985	5900	993	436	639	46	35460
0 ° 80	0,227	1816	356	578	762	112	25424
	0,290	2320	462	546	737	89	25810
	0,460	3680	663	492	692	59	27140
	0,755	6040	878	436	639	36	27180
1 ° 30	0,150	1950	176	578	762	112	16800
	0,193	2509	286	546	737	89	17177
	0,260	3380	415	492	692	59	15340
	0,490	6370	690	436	639	36	17640
2 ° 00	0,090	1800	954	578	762	112	10080
	0,110	2200	041	546	737	89	9790
	0,175	3500	243	492	692	59	10325
	0,285	5700	455	436	639	36	10260
3 ° 00	0,061	1830	785	578	762	112	6832
	0,082	2460	914	546	737	89	7298
	0,108	3240	033	492	692	59	6372
	0,200	6000	302	436	639	36	7200

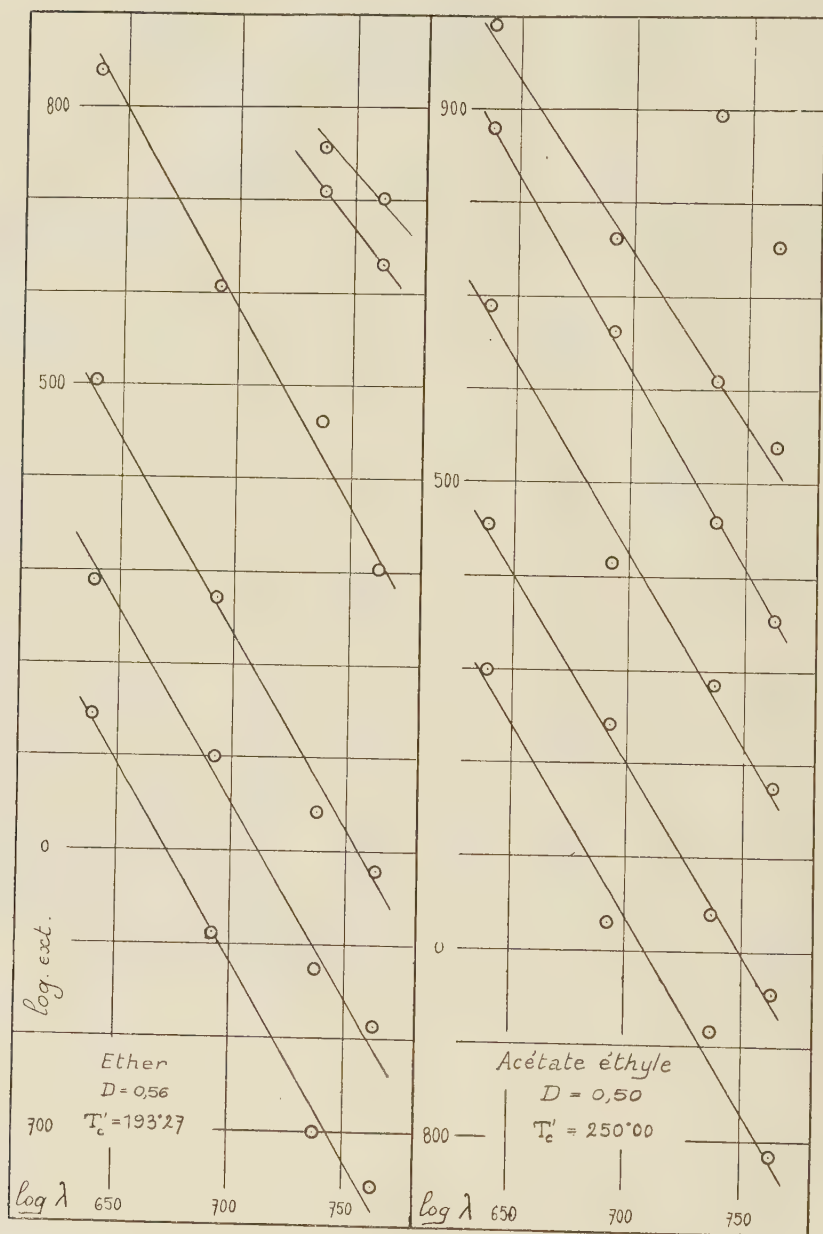
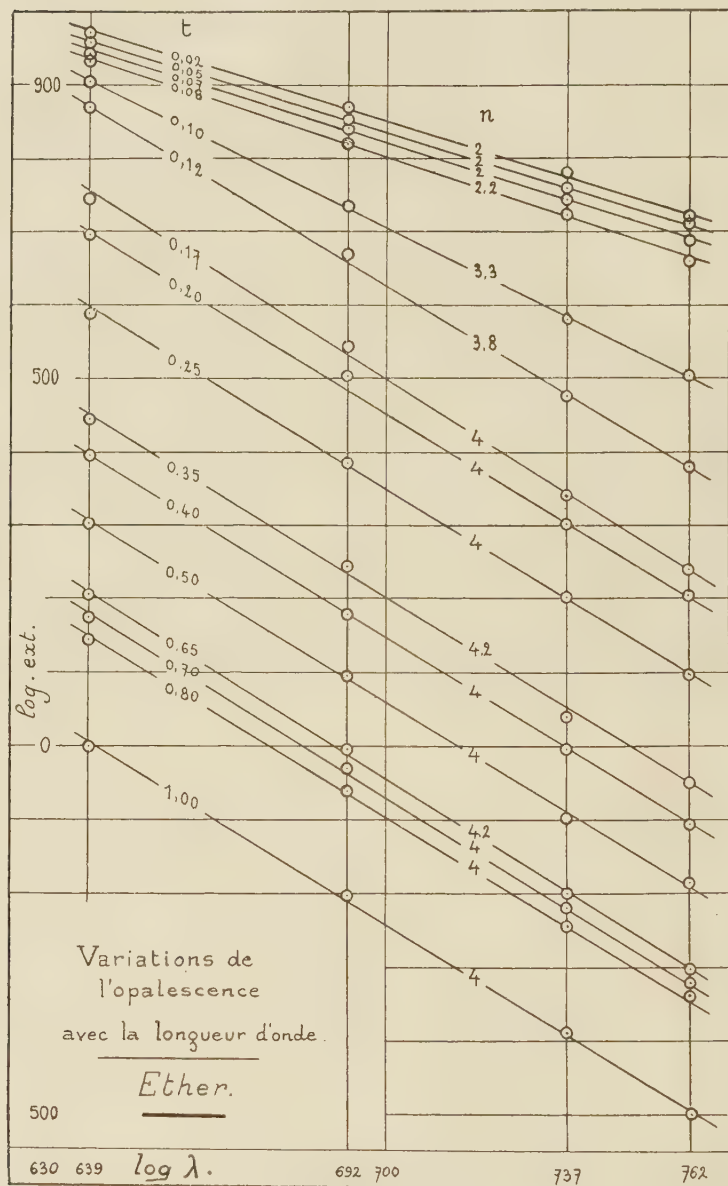


Figure 20

Variations de l'opalescence avec la longueur d'onde (de 1° à $0^\circ 02$ de T'_c)Tube à ETHER. $D = 0,60$. $T'_c = 193^\circ 23$

t	Radiat. 436		Radiat. 492		Radiat. 546		Radiat. 578	
	Ext.	log.	Ext.	log.	Ext.	log.	Ext.	log.
$1^\circ 00$	0,10	000	0,063	799	0,041	613	0,032	505
$0^\circ 80$	0,14	146	0,087	939	0,058	763	0,046	663
$0^\circ 70$	0,15	176	0,093	968	0,060	778	0,048	681
$0^\circ 65$	0,16	204	0,099	996	0,063	799	0,050	699
$0^\circ 50$	0,20	301	0,125	097	0,080	903	0,065	813
$0^\circ 40$	0,25	398	0,155	176	0,098	991	0,078	892
$0^\circ 35$	0,28	447	0,175	243	0,110	041	0,090	954
$0^\circ 25$	0,39	591	0,245	389	0,160	204	0,125	097
$0^\circ 20$	0,50	699	0,321	506	0,200	301	0,160	204
$0^\circ 17$	0,56	748	0,35	544	0,22	342	0,175	243
$0^\circ 12$	0,75	875	0,47	672	0,305	484	0,24	380
$0^\circ 10$	0,80	903	0,545	736	0,38	580	0,32	505
$0^\circ 08$	0,86	934	0,66	819	0,52	716	0,46	662
$0^\circ 07$	0,88	944	0,69	839	0,55	740	0,49	690
$0^\circ 05$	0,905	957	0,72	857	0,575	760	0,515	712
$0^\circ 02$	0,93	968	0,74	869	0,60	778	0,525	720



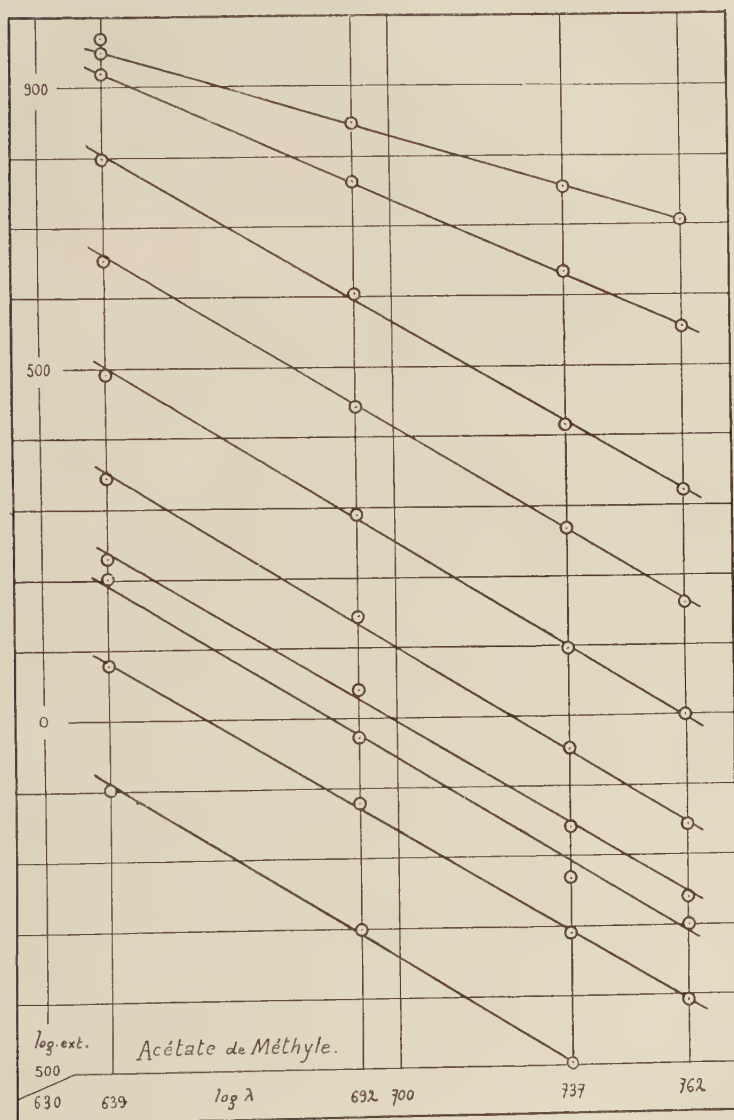


Figure 22

CHAPITRE V

ÉTUDE DE LA VARIATION DE L'OPALESCENCE AVEC LE REMPLISSAGE DES TUBES

J'ai fait cette étude sur six tubes à éther et cinq tubes à acétate d'éthyle.

Chaque série de tubes provient de la même canne de verre d'Iéna, ce qui assure la similitude des propriétés optiques du verre employé. Les diamètres et épaisseurs de parois ont été vérifiées.

Pour chaque tube, j'ai déterminé soigneusement les courbes d'extinction, chacune par au moins trois séries de mesures concordantes.

Le premier résultat que l'on constate est que l'opalescence a des intensités et des durées qui varient avec le remplissage des tubes. Les courbes d'extinction sont semblables, mais plus aplaties et moins étendues quand le remplissage est plus grand ou plus petit que 0.50.

Pour grouper les résultats il suffit de ne considérer que les extinctions maxima et les températures de début de l'opalescence comptées au refroidissement, à partir de T_c .

Toutes les mesures ont été faites sur des tubes d'un même liquide sans changer le montage optique général, ce qui est indispensable pour faire ensuite la comparaison des extinctions.

Pour l'éther et l'acétate d'éthyle nous voyons que la quantité de lumière absorbée croît quand le remplissage augmente, passe par une région de maximum pour les remplissages voisins du remplissage critique, puis décroît quand D continue à augmenter.

Le domaine d'existence de l'opalescence varie dans le même sens que l'intensité. Il atteint sa valeur maximum (3°00 pour

l'éther, 4°50 pour l'acétate d'éthyle) pour les remplissages voisins du remplissage critique.

La variation de l'opalescence avec D se traduit encore d'une autre façon. La température T_m de l'extinction maximum ne coïncide pas, en général, avec celle de la réapparition du ménisque T'_c . Si on construit point par point les courbes d'extinction pour chaque tube les liquides étudiés, et si on porte sur ces courbes la température de réapparition on peut évaluer les différences ($T_m - T'_c$) pour chaque tube étudié.

On constate que l'écart ($T_m - T'_c$) qui est de 0°10 en moyenne pour les grands et petits remplissages, décroît pour l'éther jusqu'à 0°03 (et probablement encore au-dessous, un point faisant défaut dans les résultats) et pour l'acétate d'éthyle jusqu'à 0°015, ce qui confirme la supposition précédente.

I. — Ether

D	Ext. max. obs.	DOMAINE avant le maximum, à températures décrois.
0,42	0,352	2 ° 50
0,45	0,401	2 ° 50
0,56	0,849	3 ° 00
0,60	0,750	3 ° 00
0,69	0,252	1 ° 50
0,71	0,202	1 ° 50

II. — Acétate d'Ethyle

D	Ext. max. obs.	DOMAINE avant le maximum, à températures décrois.
0,36	0,203	2 ° 50
0,42	0,751	4 ° 00
0,50	0,979	4 ° 50
0,62	0,803	3 ° 50
0,69	0,492	2 ° 00

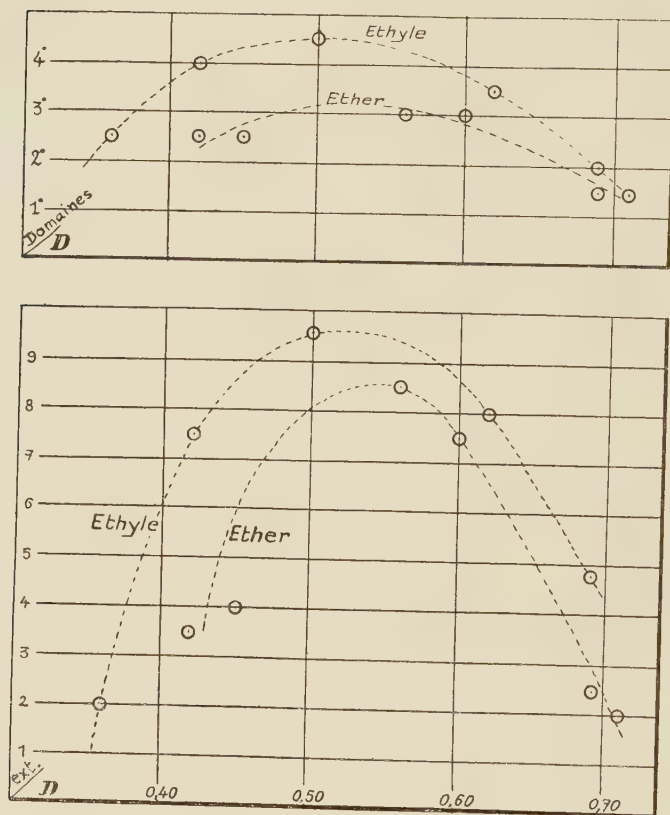
Etude de la différence entre les températures T_m et T'_c

I. — Ether

D	T'_c	T_m	DIFFÉRENCE
0,42	193 ° 20	193 ° 26	0 ° 06
0,45	193 ° 24	193 ° 30	0 ° 06
0,56	193 ° 31	193 ° 34	0 ° 03
0,60	193 ° 25	193 ° 29	0 ° 04
0,69	192 ° 88	192 ° 98	0 ° 10
0,71	192 ° 84	192 ° 93	0 ° 09

II. — Acétate d'Ethyle

D	T'_c	T_m	DIFFÉRENCE
0,36	249 ° 59	249 ° 68	0 ° 09
0,42	249 ° 83	249 ° 86	0 ° 03
0,50	249 ° 95	249 ° 965	0 ° 015
0,62	249 ° 79	249 ° 82	0 ° 03
0,69	249 ° 28	249 ° 40	0 ° 12



Variations de l'opalescence avec le remplissage D .

Figure 23

CHAPITRE VI

INFLUENCE DES CONDITIONS THERMIQUES

Parmi les influences extérieures qui apportent à la régularité de l'opalescence des perturbations sensibles, trois surtout ont une grande importance. Ce sont les impuretés, la non-homogénéité thermique de la matière dans le tube et la vitesse de réchauffement ou de refroidissement (qui est la cause de la perturbation précédente.)

L'influence des impuretés a été montrée par Young, de même que celle de la non-homogénéité thermique.

J'ai fait quelques expériences pour mettre en évidence l'influence de la vitesse de refroidissement sur l'opalescence. Si l'on amène un liquide d'une température supérieure de quelques degrés à T_c , à sa température critique, en le refroidissant rapidement, le ménisque se forme brusquement au milieu de stries d'apparence huileuse qui parcourent tout le tube, et d'une pluie de petites bulles tombant du haut de ce dernier.

Il n'y a qu'une opalescence très faible. L'intensité de celle-ci devient plus grande quand la vitesse de refroidissement est beaucoup plus lente. Les courbes suivantes montrent nettement ces différences. Les courbes d'intensité d'opalescence restent identiques quand la variation de température est de l'ordre de un degré en 50 minutes ou une heure.

Ceci peut expliquer quelques-unes des expériences faites antérieurement par certains auteurs, et pour lesquelles ne s'est pas manifestée d'opalescence.

Si le liquide est chauffé très rapidement, il passe par les mêmes états thermodynamiques que s'il est chauffé lentement et les condensations locales se produisent de même, avec les

mêmes effets optiques, mais toutefois trop rapidement pour que l'observation en soit facile.

Une autre expérience vient à l'appui de celle-ci. Quand on fixe la température de l'étuve à une certaine valeur maintenue bien constante, l'intensité de l'opalescence ne varie pas sensi-

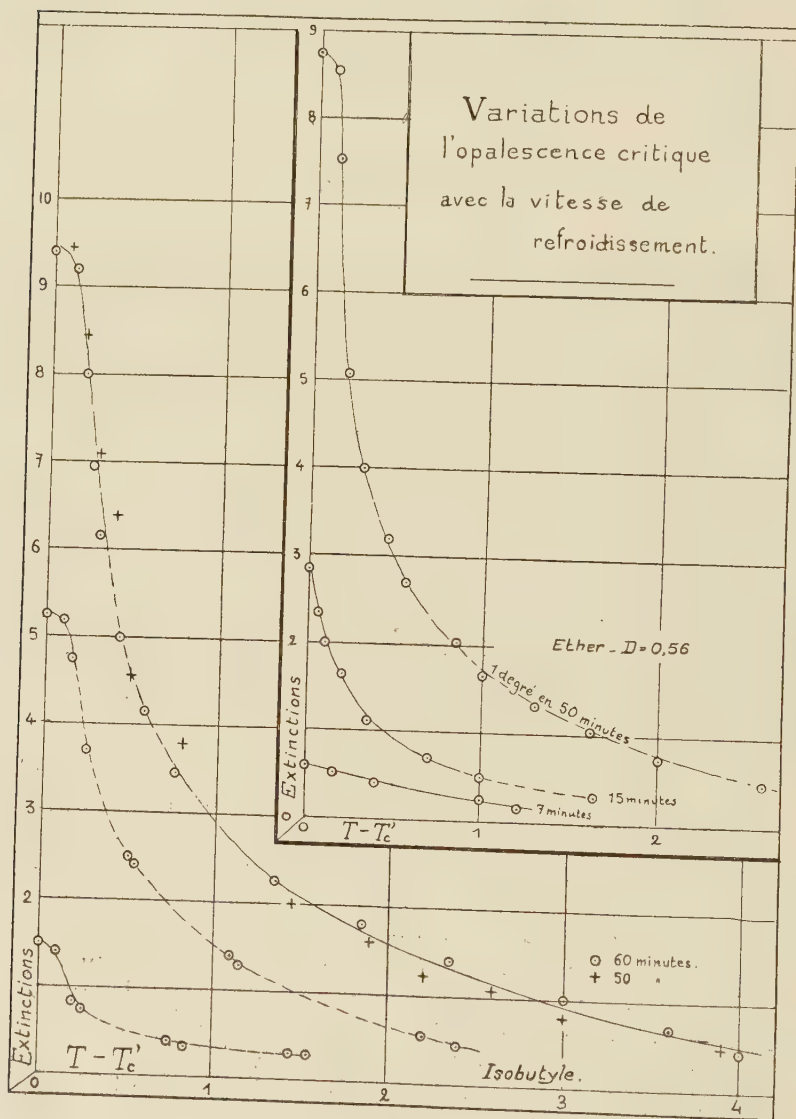


Figure 24

blement avec le temps. Elle conserve sa même valeur pendant une durée assez longue : j'ai pu l'observer une fois pendant 20 minutes.

L'opalescence est un phénomène stable. Et ce fait vient encore à l'encontre des théories de centres de condensations, car il semble difficile d'expliquer qu'à une certaine température, pendant un certain temps, les centres de condensation ne changent pas et l'opalescence reste la même.

Les variations rapides de la température de l'étuve influent encore de façon très nette sur les températures de disparition et de réapparition du ménisque. Les quelques exemples suivants le montrent clairement.

Si on chauffe lentement le tube où $D = 0.54$, incliné à 45° dans l'étuve, sans le renverser, on trouve :

$$T_c = 193^\circ 40 \quad 193^\circ 35$$

Au refroidissement lent on observe :

$$T'_c = 193^\circ 05 \quad 192^\circ 95$$

Si on refait ces mesures, dans les mêmes conditions, mais en renversant le tube, on trouve :

$$\begin{array}{lll} T_c = 193^\circ 225 & 193^\circ 25 & 193^\circ 25 \\ T'_c = 193^\circ 17 & 193^\circ 20 & \end{array}$$

Les températures déterminées sans agitation sont trop élevées et l'écart $T_c - T'_c$ est de $0^\circ 4$. En agitant le tube, l'écart n'est que de $0^\circ 05$ environ.

Pour les tubes à remplissage faible, les écarts observés sont encore plus grands.

Voici, par exemple, les résultats de mesures faites sur un tube non agité ($D = 0.35$).

$$\begin{array}{lll} T_c = 193^\circ 70 & 193^\circ 60 & 193^\circ 80 \\ T'_c = 193^\circ 30 & 193^\circ 30 & 193^\circ 40 \end{array}$$

Avec agitation, on trouve :

$$\begin{array}{llll} T_c = 192^\circ 80 & 192^\circ 85 & & \\ T'_c = 192^\circ 60 & 192^\circ 675 & 192^\circ 56 & 192^\circ 69 \end{array}$$

Le tube ($D = 0,42$) chauffé très lentement et agité donne :

$$T_c = 193^{\circ}05 \quad 193^{\circ}09 \quad 193^{\circ}05$$

Si on chauffe le tube rapidement, on observe :

$$T_c = 193^{\circ}35 \quad 193^{\circ}50$$

Pour le tube ($D = 0,66$), on a en régime d'observation normale :

$$T_c = 193^{\circ}05 \quad 193^{\circ}10 \quad 193^{\circ}15 \quad 193^{\circ}15$$

Dans le cas de réchauffement rapide, la couche de passage se forme à :

$$T_c = 194^{\circ}4 \quad 194^{\circ}7$$

Ces quelques exemples montrent nettement l'importance capitale que prennent dans l'étude de l'état critique les deux conditions : agitation fréquente du fluide et vitesse de réchauffement ou de refroidissement très lente.

CHAPITRE VII

VARIATION DE L'OPALESCENCE AVEC LA NATURE DES LIQUIDES

J'ai étudié systématiquement les opalescences relatives des quatre acétates de méthyle, d'éthyle, de butyle et d'isobutyle contenus dans des tubes ayant même remplissage très voisin de 0,50.

Pour les deux derniers liquides qui sont isomères, aucune différence nettement accusée n'est apparue dans les quantités de lumière diffusée ou absorbée. Mais l'opalescence est nettement plus intense et son domaine plus étendu quand on passe du premier au quatrième terme de la série des éthers acétiques.

Lorsque la température décroît, l'intensité augmente plus rapidement pour l'acétate d'isobutyle que pour l'acétate de méthyle. Jusqu'à 0°20 environ de la température du maximum, les intensités croissent à peu près comme les carrés des poids moléculaires.

Si on prend pour unité la quantité de lumière diffusée dans certaines conditions par l'acétate de méthyle, à 2°5 au-dessus de T_c , on trouve pour l'acétate d'éthyle dans les mêmes conditions 1,46 et pour l'acétate de butyle 2,46. On trouve pour l'éther, avec cette même unité 1,60. Le rapport des intensités diffusées dans des conditions identiques par l'éther et l'acétate d'éthyle est 1,09. M. W.-H. Martin, dans un travail récent (34), a montré que le rapport des intensités diffusées par ces deux liquides à la température ordinaire est 1,12. On voit que la valeur du rapport conserve le même ordre de grandeur quand le liquide passe à l'état de vapeur au-dessus de sa température critique. Le même rapport mesuré à une température plus voisine de Θ ($T_c + 0^{\circ}3$) est trouvé égal à 0,80.

Ce résultat montre que l'opalescence au voisinage immédiat du point critique ne garde plus le caractère de l'opalescence des milieux troubles à petites particules.

Il faut donc séparer nettement la première partie de l'opalescence où s'applique la formule d'Einstein, de la deuxième partie, prévue par la formule d'Ornstein et qui constitue le « blanchissement ».

CHAPITRE VIII

DÉTERMINATION DE LA CONSTANTE D'AVOGADRO

La formule d'Einstein-Smoluchowski

$$\frac{e}{E} = \frac{\pi^2}{18} \cdot \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{\lambda^4} \cdot \beta \cdot (n^2 - 1)^2 (n^2 + 2)^2$$

donne la valeur théorique du rapport de l'éclat e du volume Q de fluide opalescent, considéré comme source lumineuse, à l'éclairement E d'une surface plane supposée placée normalement au faisceau incident, au milieu du volume opalescent. Dans cette formule, toutes les quantités, sauf N , sont accessibles à l'expérience et si on connaît leur valeur pour les conditions dans lesquelles on opère, on peut calculer N . Dans le cas de mes expériences, la détermination a été limitée à un seul cas, à cause du manque de documents sur l'indice critique et la compressibilité, au voisinage de l'état critique, des autres liquides utilisés.

Je n'ai pas entrepris de déterminer directement ces éléments, car de telles mesures exigent un dispositif expérimental très compliqué et sortent du cadre des recherches que je me suis tracé.

Je me suis donc astreint à faire le calcul de N avec les éléments déjà mesurés par d'autres expérimentateurs et j'ai cherché à mettre les conditions de mes expériences en accord avec celles de ces derniers.

Galitzine a mesuré l'indice de réfraction de l'éther au voisinage de sa température critique. Il a trouvé qu'au-dessous

de celle-ci, on a très sensiblement $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d} = \text{Cte}$, et il a constaté sur l'éther, comme Chappuis l'avait constaté sur l'acide carbonique, qu'au-dessus de la température critique l'indice de réfraction semble être indépendant de la température et ne dépendre que du volume total occupé par la substance. Nous prendrons pour indice critique de l'éther la valeur donnée par Galitzine : $n = 1,42$.

Ramsay et Young ont publié les tableaux d'isothermes de l'éther pour les températures 193°8 (critique), 195° et 197°. A 302 au-dessus de Θ , l'opalescence de l'éther n'est plus mesurable facilement. J'ai donc fait une détermination à 1°2 au-dessus de T_c , pour pouvoir utiliser l'isotherme de 195°. L'application de la formule de Van der Waals donne pour le cas que j'ai réalisé ($v = 4\text{cc } 502$ et $p = 3.604.10^7$ dynes par cm^2).

$$\beta = 1,12.10^{-7}$$

Les valeurs des autres quantités que renferme la formule sont :

$$T = 273^\circ + 193^\circ 8 + 1^\circ 2 = 467^\circ 5 \text{ abs.}$$

$$\lambda = 546 \cdot 10^{-7}.$$

$$R = 8.3156.10^7.$$

Il reste donc à déterminer la valeur du rapport photométrique.

La difficulté de la mesure de ce rapport réside dans le fait que la quantité de lumière diffusée par le brouillard critique à la température considérée est très petite. Aussi faut-il faire la mesure en deux fois, en comparant la diffusion par le brouillard opalescent à celle produite par un plan diffuseur disposé à 45° du faisceau incident à la place du tube-laboratoire et en faisant la mesure absolue pour ce plan.

Si nous appelons l la largeur du volume éclairé mesurée sur la direction de la lumière diffusée, le rapport à déterminer

$$\text{est : } \frac{e}{IE}.$$

Comme plan diffuseur, j'ai utilisé une lame de craie polie, et pour rendre les conditions extérieures très comparables, je l'ai placée dans un tube de verre analogue au tube laboratoire, pouvant tourner autour d'un axe vertical. La partie supérieure de la lame porte un petit miroir plan argenté qui per-

met de placer d'abord le plan diffuseur bien normalement au faisceau incident, par autocollimation. On le fait ensuite tourner de 45° avec un cercle gradué. Si E est l'éclairement défini précédemment, le plan diffuseur reçoit un éclairement $\frac{E\sqrt{2}}{2}$. Si on appelle r le rapport entre l'éclat e_1 du diffuseur et l'éclairement reçu on a :

$$r = \frac{2 e_1}{E \sqrt{2}}$$

Le rapport à mesurer est alors :

$$\frac{e r \sqrt{2}}{e_1 \cdot 2 \cdot 1}$$

Pour mesurer le rapport r , j'ai employé la méthode photographique utilisée par Cabannes dans un cas semblable. J'affaiblis le faisceau de comparaison non pas avec des solutions absorbantes d'épaisseurs variables, mais avec un coin en gélatine de Goldberg et des lames photographiques étalonnées au microphotomètre. J'ai trouvé pour la lame diffuseuse utilisée $r = 0,113$.

La mesure de la largeur l de fluide opalescent éclairé se fait en limitant le faisceau parallèle à son arrivée sur le tube au moyen d'une gaine mince noircie entourant le tube et munie d'une fenêtre étroite du côté où arrive la lumière et d'une fenêtre plus large du côté de la direction d'observation. Comme le tube a un diamètre de 12 millimètres, et que la fente a 0,17 cm. de largeur on peut considérer la portion du faisceau traversant le tube comme peu déformée par la paroi.

La détermination du rapport $\frac{e}{e_1}$ se fait par photographie. Sur la fente d'un spectrographe de Hilger, on forme l'image du plan diffuseur éclairé dans les mêmes conditions que le milieu opalescent. On prend une série de photographies avec des poses de même durée et en modifiant l'intensité du faisceau avec le coin et les lames absorbantes. On met le tube-laboratoire à la place du tube à diffuseur et on amène le liquide à la température voulue, que l'on maintient bien

constante. On prend deux ou trois photographies en lumière diffusée, puis on projette sur la fente du spectrographe l'image d'un arc à mercure dont les raies servent ultérieurement pour le repérage des longueurs d'onde sur les clichés. On étudie ensuite les clichés au microphotomètre et on applique la méthode graphique indiquée par Fabry et Buisson (Journal de Phys. 1913).

On trouve pour valeur du rapport des diffusions

$$\frac{\text{Ether à } 193^{\circ}5}{\text{Lame diffus.}} = 45.10^{-5}$$

Le rapport cherché est alors : $2,09.10^{-4}$.

Une autre série de déterminations faites avec une plaque diffusante différente donne

$$r = 2,21.10^{-4}$$

Le calcul de N fait en utilisant ces deux valeurs donne :

$$\begin{aligned} N &= 62. \lambda 10^{22} \\ N &= 58. \lambda 10^{22} \end{aligned}$$

Ces résultats sont en bonne concordance avec les nombres obtenus par de nombreux auteurs par l'application de différentes méthodes: Je rappelle que la seule mesure de N faite en utilisant l'opalescence critique d'un liquide pur était celle de K. Onnes et Keesom, qui avait donné $N = 75. 10^{22}$

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Dans l'étude de l'état critique par la méthode optique, les phénomènes dont les températures se déterminent le plus facilement sont au réchauffement la formation d'une couche de passage à la place du ménisque (T_c) et au refroidissement la réapparition brusque du ménisque (T'_c). Les effets optiques qui constituent l'*opalescence critique* encadrent ces apparitions.

J'ai constaté sur deux liquides que les températures T_c et T'_c sont des fonctions paraboliques du remplissage D des tubes comme le prévoit la thermodynamique. Elles passent par un maximum pour le remplissage critique. Dans ce cas, la moyenne des températures T_c et T'_c peut être considérée comme la température critique vraie du fluide étudié. J'ai observé le phénomène de la diffusion et de l'absorption de la lumière par le brouillard critique sur cinq liquides à températures critiques élevées.

De l'ensemble des mesures faites, il résulte que l'opalescence critique est un phénomène qui se reproduit avec la même intensité quand les conditions d'expérience sont les mêmes. Il n'est pas dû à des poussières ou à des impuretés. J'ai pris un soin tout particulier pour éviter ces dernières, au cours de la préparation des tubes. (Voir chapitre II de la 2^e partie.)

Pour que le phénomène d'opalescence soit net et même bien défini, il est de toute nécessité d'opérer très lentement et en agitant le fluide fréquemment. Par chauffage rapide l'opalescence garde les mêmes caractères quant à la succession des effets, mais elle perd considérablement en intensité. Pour

les liquides étudiés, les observations ne sont correctes que lorsque le régime des variations thermiques est d'au plus un degré en une heure.

L'opalescence critique est fonction de la température, de la longueur d'onde, du remplissage des tubes et de la nature des liquides.

I. — Variations avec T

A températures décroissantes, l'opalescence critique est inversement proportionnelle à la différence de température $T - T_c$, depuis son début jusqu'à $T_c + 0^{\circ}15$ environ. Au-dessous de cette température, elle passe par un maximum pendant que le phénomène change de caractère. Un peu avant la réapparition du ménisque et après le maximum d'intensité de l'opalescence, de très petites gouttelettes de liquide sont visibles à l'œil nu dans le tube où elles produisent l'apparence d'une vive ébullition. Après la réapparition brusque du ménisque, le phénomène cesse rapidement.

A températures croissantes, l'opalescence s'accuse d'abord dans le liquide, gagne la vapeur puis s'uniformise dans tout le tube quand la zone de passage s'y est formée. Elle croît encore un peu en intensité, pour disparaître à une température inférieure à celle pour laquelle elle commence, à températures décroissantes.

Signalons encore que dans le cas de deux phases bien différenciées, l'opalescence de la phase liquide est un peu plus intense que celle de la phase vapeur. Comme la densité critique est la plus favorable à la formation de l'opalescence, on voit que la phase liquide s'approche plus rapidement de la densité critique que la phase vapeur. L'égalité de l'opalescence des deux phases serait un critérium très sûr de l'égalité des densités dans le fluide, et de l'équilibre thermique du milieu.

Tous ces résultats sont conformes à la théorie d'Einstein-Smoluchowski.

II. — Variations avec la longueur d'onde incidente

La loi de variation de l'opalescence critique avec la longueur d'onde a été étudiée pour les radiations visibles du mercure sur trois liquides. Elle est de la forme en λ^{-n} , et les courbes logarithmiques sont linéaires.

A températures décroissantes, depuis le début du phénomène jusqu'à $0^{\circ}15$ de T_c et à températures croissantes depuis $0^{\circ}15$ au-dessus de T_c jusqu'à sa disparition, l'opalescence varie comme λ^4 : la lumière diffusée est nettement bleue ; la lumière transmise est rougeâtre. Au voisinage immédiat de T_c ou T'_c , l'opalescence devient proportionnelle à λ^2 , et il y a passage continu de la première loi à la seconde, dans un domaine de températures de moins du dixième de degré.

Le fait que l'exposant n de λ varie de 4 à 2 est explicable par le grossissement des amas moléculaires diffusants à mesure que la température se rapproche de sa valeur critique. La remarque que la polarisation de la lumière diffusée devient moins complète à mesure que l'on se rapproche de Θ montre que la diffusion se produit alors sur des amas moléculaires dont les dimensions ne sont plus négligeables par rapport aux longueurs d'onde des radiations incidentes. Ceci confirme l'explication précédente du changement de l'exposant de λ .

Le grossissement des particules diffusantes peut être expliqué en admettant les actions entre amas moléculaires voisins envisagées par Ornstein et Zernike. Mais la considération de ces actions ne semble nullement indispensable pour expliquer la variation de la loi en λ .

III. — Variation avec le remplissage des tubes

La théorie de Smoluchowski montre que pour une même température t , l'opalescence est plus petite quand le volume spécifique est plus grand ou plus petit que le volume critique.

J'ai vérifié ce résultat sur l'éther et l'acétate d'éthyle. L'intensité de l'opalescence est une fonction parabolique du remplissage des tubes, qui passe par un maximum pour le remplissage critique.

La détermination de la courbe de variation de l'intensité de l'opalescence avec le remplissage des tubes peut constituer une méthode nouvelle pour la mesure de la température et de la densité critiques. Dans un tube à remplissage critique, les valeurs des températures T_c , T'_c , de la température du maximum d'opalescence et de la température critique thermodynamique se confondent. Malheureusement cette méthode est longue et délicate, surtout dans le cas de liquides diffusant très peu de lumière. Elle présenterait sur l'observation du ménisque l'avantage de supprimer l'appréciation person-

nelle d'un phénomène et de la remplacer par des mesures précises et des déterminations graphiques.

Appliquée à l'éther et à l'acétate d'éthyle, cette méthode donne, pour leurs températures critiques, $193^{\circ}3$ et $249^{\circ}8$; pour les densités critiques, 0,259 et 0,306.

IV. — *Variation avec la nature des liquides*

J'ai étudié, dans les mêmes conditions, les acétates de méthyle, d'éthyle, de butyle et d'isobutyle. Les deux derniers liquides présentent des opalescences qui ne sont pas nettement différenciées.

Mais l'opalescence est plus intense et plus prolongée quand on passe du premier au quatrième terme de la série homologue des éthers acétiques. A $20^{\circ}50$ de la température critique, les opalescences sont à peu près entre elles comme les carrés des poids moléculaires. Le manque de renseignements sur les compressibilités et les indices de ces liquides au voisinage de leur température critique ne permet pas de chercher à rattacher cette relation approximative à la formule générale d'Einstein-Smoluchowski donnant l'opalescence.

V. — *Mesure de N*

En utilisant cette formule, j'ai fait une détermination de N dans le seul cas pour lequel existent les renseignements visés ci-dessus : pour l'éther, à $20^{\circ}5$ au-dessus de sa température critique.

Les mesures donnent deux valeurs de N : $62 \cdot 10^{22}$ et $58 \cdot 10^{22}$. Ces déterminations achèvent de montrer que la formule d'Einstein-Smoluchowski rend parfaitement compte du phénomène de l'opalescence critique, à une certaine distance de la température critique, tout au moins.

*
* * *

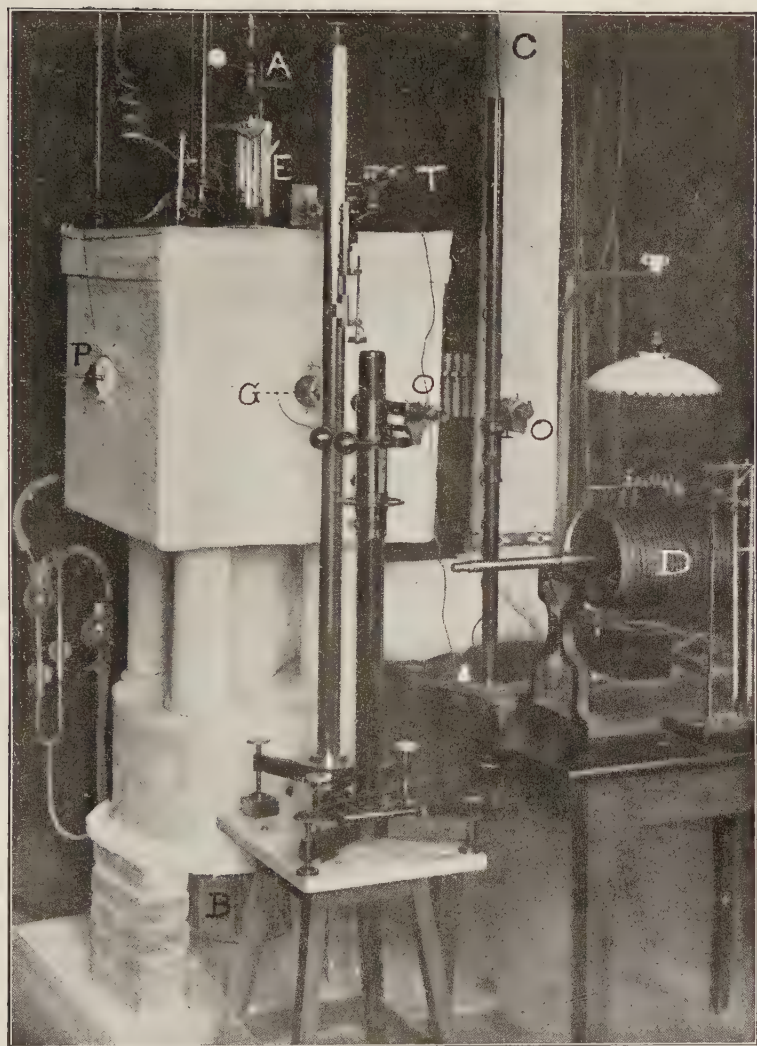
Cette même formule d'Einstein-Smoluchowski s'applique à la diffusion par des liquides ou des gaz, à la température ordinaire. Il y a une continuité parfaite entre l'existence de cette diffusion extrêmement peu intense et celle d'une diffu-

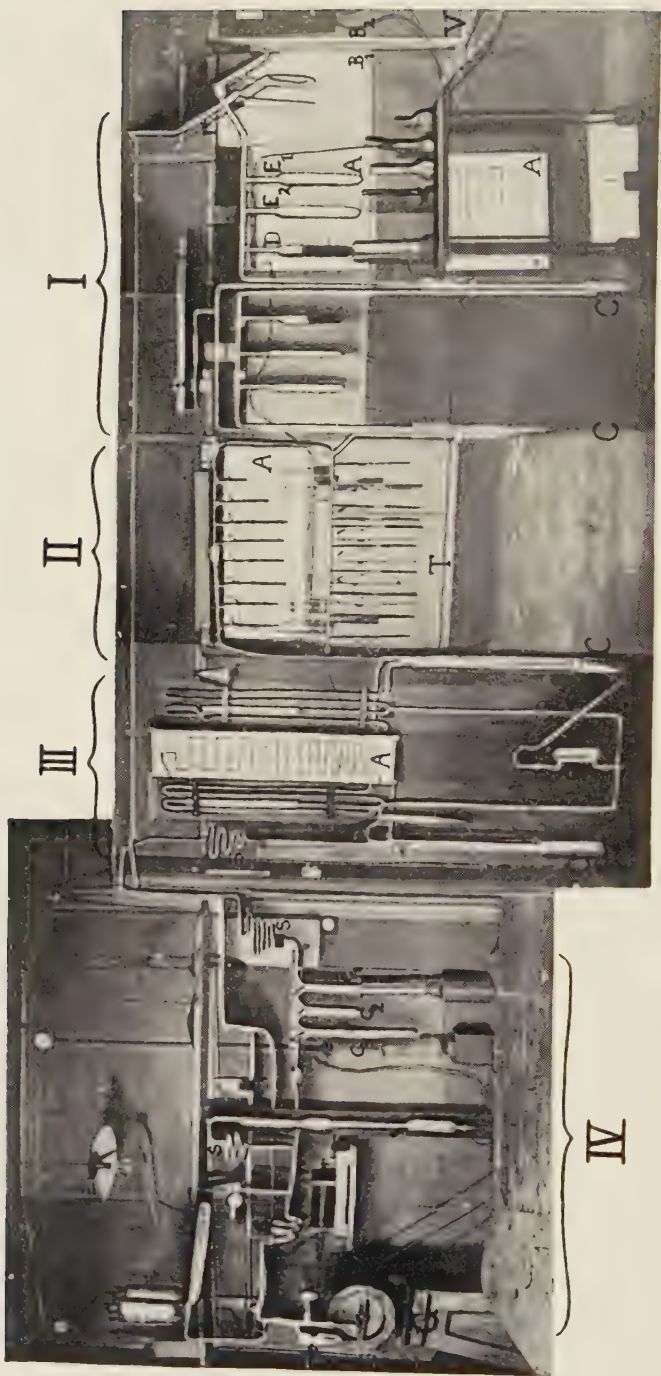
sion beaucoup plus forte, dans un domaine de températures assez restreint autour du point critique. Un liquide est toujours opalescent : l'opalescence critique n'est qu'une variation très rapide de cet état.

La variation de la nature et de la grosseur des particules diffusantes mériterait d'être l'objet de recherches ultramicroscopiques, mais la réalisation expérimentale en semble difficile, tout au moins pour les corps à température et à pression critiques élevées.

Il serait également intéressant d'étudier des corps ayant même température critique et des compositions chimiques différentes pour établir l'influence de cette dernière sur l'opalescence.

La méthode d'observation visuelle directe de l'opalescence critique nécessite des mesures longues et pénibles. L'emploi de la méthode photographique présenterait d'énormes avantages sur la précédente, pour la rapidité et la sûreté des mesures ; le phénomène laisserait sa trace sur des documents inaltérables et le domaine de la recherche pourrait être étendu aux régions non visibles du spectre. De nouvelles recherches photographiques dans ce sens sont actuellement commencées.





BIBLIOGRAPHIE

- | | | | |
|----|-------------------------|--|--------------|
| 1 | CAGNIARD DE LATOUR, | <i>Ann. de Chim. et Phys.</i> , | 2-21-1822 |
| 2 | ANDREWS, | <i>Philos. Transactions</i> , | 178-1887-5 |
| 3 | RAMSAY ET S. YOUNG, | <i>Philos. Transactions</i> , | 178-1887-57 |
| 4 | A. NADESCHDIN, | <i>Reperl. Physik. Chemie</i> , | 23-1887 |
| 5 | GOUY, | <i>C. R. Acad. Sciences.</i> , | 115-1892-720 |
| 6 | G. ZAMBIASI, | <i>Alli. R. Accad. dei Linc.</i> , | 51-1892-423 |
| 7 | P. DE HEEN, | <i>Bull. Ac. Roy. Belgique</i> , | 24-1892-96 |
| 8 | A. BATELLI, | <i>Nuovo Cimento</i> , | 33-1893-22 |
| 9 | B. GALITZINE, | <i>Annalen. d. Physik.</i> , | 50-1893-521 |
| 10 | M. ALTSCHUL, | <i>Zeits. Physik. Chemie</i> , | 11-1893-578 |
| 11 | KUSTER, | <i>Lehrbüch der phys. Chemie</i> , | |
| 12 | D. KONOWALOW, | <i>Annalen der Physik.</i> , | 10-1903-360 |
| 13 | E. MATHIAS, | <i>Le Point critique des corps
purs.</i> , | 1904 |
| 14 | F. G. DONNAN, | <i>Chemical News</i> , | 90-1904-139 |
| 15 | SYDNEY YOUNG, | <i>Proceed. Royal Society</i> , | 78-1906-262 |
| 16 | TRAVERS ET USHER, | <i>Proceed. Royal Society</i> , | 78-1906-247 |
| | | <i>Zeits. Physik. Chemie</i> , | 57-1907-365 |
| 17 | SMOLUCHOWSKI, | <i>Acad. Sciences. Cracovie</i> , | 1907 |
| 18 | K. ONNES ET KEESOM, | <i>Versl. Ak. v. Wet. Amst.</i> , | 10-1908-611 |
| | | <i>Comm. Labor. Leiden</i> , | 104-1908 |
| 19 | F.-B. YOUNG, | <i>Philosoph. Magazine</i> , | 20-1910-793 |
| 20 | A. EINSTEIN, | <i>Annalen der Physik.</i> , | 33-1910-1275 |
| 21 | SMOLUCHOWSKI, | <i>Philosoph. Magazine</i> , | 23-1912-165 |
| 22 | E. CARDOSO, | <i>Archives Genève</i> , | 1912 |
| | | <i>Journal Chimie phys.</i> , | 10-1912-470 |
| 23 | CENTNERSZWER, | <i>Cours de manipulations</i> , | Riga mars 14 |
| 24 | F. ZERNIKE et ORNSTEIN, | <i>Proceed. Amsterdam</i> , | 17-1914-793 |
| | | | 15-1912-54 |
| | | <i>Zeits. Physik. Chemie</i> , | 86-1914-385 |
| 25 | F. ZERNIKE, | <i>Versl. K. Ak. v. Wet.</i> , | 24-1915-1567 |
| 26 | E. CARDOSO, | <i>Journal Chimie phys.</i> , | 13-1915-312 |
| 27 | E. CARDOSO, | id. | 13-1915-414 |
| 28 | R. FURTH, | <i>C. R. Acad. Sc. Vienne.</i> , | 2-1915-124 |
| 29 | F. ZERNIKE, | <i>Archiv. Néerlandaises</i> , | 4-1917-74 |
| 30 | KUENEN, | <i>Comm. Labor. Leiden</i> , | 150 b. 1917 |
| 31 | ALILAIRE, | <i>C. R. Acad. Sciences</i> , | 168-1919-729 |
| 32 | G. RIBAUD, | <i>Ann. de Physique</i> , | 1919 |
| 33 | CABANNES, | <i>Ann. de Physique</i> , | 1921 |
| 34 | W.-H. MARTIN, | <i>Trans. Roy. Soc. Canada</i> , | 316-1922-276 |

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.....	5
-------------------	---

PREMIÈRE PARTIE

HISTORIQUE.....	9
-----------------	---

DEUXIÈME PARTIE

Dispositifs expérimentaux et technique opératoire

CHAPITRE I. — Enceintes à température constante.....	33
CHAPITRE II. — Préparation des tubes et des liquides.....	41
CHAPITRE III. — Mesure des températures.....	53
CHAPITRE IV. — Dispositifs de mesures spectrophotométriques...	55

TROISIÈME PARTIE

Résultats expérimentaux

CHAPITRE I. — Variation de la température critique avec le remplissage des tubes.....	61
CHAPITRE II. — Comparaison de l'opalescence critique à des solutions opalescentes.....	67
CHAPITRE III. — Variation de l'opalescence avec la température..	73
CHAPITRE IV. — Variation de l'opalescence avec la longueur d'onde.	87
CHAPITRE V. — Variation de l'opalescence avec le remplissage des tubes	97
CHAPITRE VI. — Influence des conditions thermiques.....	101
CHAPITRE VII. — Variation de l'opalescence avec la nature des liquides	105
CHAPITRE VIII. — Mesure de la constante d'Avogadro.....	107
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.....	111
BIBLIOGRAPHIE.....	117

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

ANALYSE CHIMIQUE PAR LES RAYONS POSITIFS

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 20 Novembre 1923.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
P. APPELL.

